

Mikrofiltrationsmembranen mit kontrollierter Porosität und verbesserten Benetzungseigenschaften durch Phasenseparation von Polymerblends

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von Nico Stahra
aus Essen

Essen
2013

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2008 bis März 2012 am Lehrstuhl für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht angefertigt.


Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Stephan Schulz

Referent: Herr Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Korreferent: Herr Prof. Dr. Christian Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2013

„Hiermit bestätige ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.“



Nico Stahra

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die interessante Themenstellung, seine wertvollen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Prof. Dr. Christian Mayer für die Übernahme des Korreferats,

allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere Sven Behnke, Inge Danielzik, Sven Frost, Anica Fürst, Oxana Gaer, Tobias Kallweit, Christian Kuhn, Thorsten Pieper, Claudia Schenk, Falk Tomicki und Thorsten van den Berg, für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre, die freundliche Unterstützung, die hilfreichen Diskussionen und den Austausch von Arbeitserfahrungen,

Herrn Smail Boukercha für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen,

der Membrana GmbH, die durch ihre finanzielle Unterstützung diese Arbeit ermöglichte,

meiner Familie und der Familie Fürst sowie meinen Freunden Daniel Schröter und Nikolaos Tsakalos für die moralische Unterstützung und den ausdauernden Rückhalt während der Durchführung dieser Arbeit,

meiner Partnerin Anica Fürst für die Geduld und die liebevolle moralische Unterstützung, die mir stets die Motivation verstärkt hat.

„Auch wenn alle einer Meinung sind, können alle Unrecht haben.“

Bertrand Russell

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Membranen	2
2.1.1	Membranprozesse	2
2.1.2	Mikrofiltration	3
2.1.3	Anwendungen der Mikrofiltration	4
2.1.4	Membranfouling	5
2.2	Klassifizierung von Membranen	6
2.2.1	Struktur der selektiven Barriere	7
2.2.2	Struktur des Querschnitts	8
2.2.3	Membranmaterialien	8
2.3	Membranherstellungsverfahren	9
2.3.1	Polymermembranen durch Phasenseparation	9
2.3.2	Mechanismus der Phasenseparation durch ein Fällungsmittel	12
2.3.3	Andere Herstellungsverfahren	14
2.3.3.1	Verstrecken von Polymerfolien	14
2.3.3.2	Kern-Spur-Membranen	15
2.3.3.3	Sintern von Polymerpulvern	16
2.4	Methoden zur Modifikation (Hydrophilierung) von Membranen	17
2.4.1	Mischen von Polymeren	17
2.4.2	Adsorption molekularer Schichten am Membranmaterial	19
2.4.3	Chemische Reaktion an vorhandenen Funktionalgruppen	19
2.4.4	Gezielte Degradation des Membranmaterials	19
2.4.5	Pfropfreaktionen	20
2.4.6	Beschichtungen	21
3	Zielsetzung und Vorgehen	22
4	Experimentelles	24
4.1	Verwendete Substanzen	24
4.1.1	Polyethersulfon	24
4.1.2	Pluronic	24
4.1.3	Tetronics	25
4.2	Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation (NIPS)	26

4.2.1	Membranherstellung	26
4.2.2	Variationen und Parameter	28
4.2.2.1	Pluronic und Tetronic mit „normaler“ Blockfolge als Additive	28
4.2.2.2	Pluronic und Tetronic mit „reverser“ Blockfolge als Additive	29
4.2.2.3	Optimierung der Benetzungseigenschaften mit Tetronic 90R4	30
4.2.3	Membranen in Richtung MicroPES-analoger Rezepturen	31
4.2.4	Phasendiagramme ausgewählter Systeme	33
4.2.5	Rheologische Untersuchung der Gießlösungen	33
4.3	Membrancharakterisierung	34
4.3.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	34
4.3.2	Wasserfluss bzw. Permeabilität	35
4.3.3	Permporometrie	35
4.3.3.1	Permporometrie mit Wasser	36
4.3.3.2	„Interner“ Kontaktwinkel	37
4.3.4	Kontaktwinkelmessungen	38
4.3.5	Benetzungstest	39
4.3.6	NMR-Spektroskopie	39
4.3.7	Diffusionsfluss nach Benetzung	40
4.3.8	Stresstest ausgewählter Membranen	41
4.3.8.1	Dampfsterilisation	41
4.3.8.2	Extraktion mit Ethanol/Wasser (30/70)	41
5	Ergebnisse	42
5.1	Rezeptur und Variationen	42
5.2	Vorversuche ohne Dampfluftbefeuchter	42
5.3	Phasendiagramme ausgewählter Systeme	44
5.4	Membranen mit Pluronic und Tetronic mit „normaler“ Blockfolge als Additive ..	47
5.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	47
5.4.2	Permeabilität	50
5.4.3	Permporometrie	53
5.4.4	Benetzungseigenschaften	55
5.4.5	Additiv-Gehalt der Membranen mittels quantitativer NMR-Spektroskopie	58
5.5	Membranen mit Pluronic und Tetronic mit „reverser“ Blockfolge als Additive ..	58
5.5.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	58
5.5.2	Permeabilität	60

5.5.3	Permporometrie	61
5.5.4	Benetzungseigenschaften.....	62
5.6	Optimierung der Benetzungseigenschaften für das Additiv Tetronic 90R4	64
5.6.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	64
5.6.2	Permeabilität und Permporometrie	66
5.6.3	Benetzungseigenschaften.....	68
5.7	Membranen in Richtung MicroPES analoger Rezepturen.....	70
5.7.1	Charakterisierungen.....	71
5.7.2	Einfluss der Expositionszeit	72
5.7.3	Reproduzierbarkeit	74
5.8	Spezielle Charakterisierungen bezüglich der Benetzungseigenschaften	76
5.8.1	Permporometrie mit Wasser	76
5.8.2	„Interner“ Kontaktwinkel	78
5.9	Diffusionsfluss nach Benetzung	80
5.10	Belastungstest ausgewählter Membranen	82
6	Diskussion	85
6.1	Struktur	85
6.1.1	Einfluss der Additive auf die Thermodynamik und die Kinetik der Phasenseparation	85
6.1.2	Einfluss der Additive auf die Struktur.....	86
6.1.2.1	Pluronic vs. Tetronic	86
6.1.2.2	„Normale“ vs. „reverse“ Struktur der Additive.....	87
6.1.2.3	Einfluss des PEG-Gehalts des Additivs	88
6.1.3	Einfluss der Herstellungsparameter auf die Struktur.....	90
6.1.3.1	Additivkonzentration	90
6.1.3.2	Expositionszeit	91
6.1.3.3	Luftfeuchtigkeit	92
6.2	Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften.....	93
6.2.1	Einfluss der Additive auf die Grenzflächeneigenschaften	93
6.2.1.1	Pluronic vs. Tetronic	93
6.2.1.2	„Normale“ vs. „reverse“ Struktur der Additive.....	94
6.2.1.3	Einfluss des PEG-Gehalts.....	95
6.2.2	Einfluss der Additive auf die Oberflächenmodifizierung.....	95
6.2.3	Einfluss der Herstellungsparameter auf die Oberflächenmodifizierung	96

6.2.3.1	Additivkonzentration	96
6.2.3.2	Expositionszeit	97
6.2.3.3	Luftfeuchtigkeit	98
6.3	Weiterentwicklung beste Additive.....	98
6.3.1	MicroPES-analoge Systeme	98
6.3.2	Umsetzbarkeit auf andere Systeme.....	100
7	Schlussfolgerungen.....	101
8	Literaturverzeichnis.....	103
9	Anhang	114
9.1	Symbole	114
9.2	Abkürzungen.....	115
9.3	Geräteliste	117
9.4	Chemikalienliste	117
9.5	Publikationen	118
9.6	Posterbeiträge.....	118
9.7	Lebenslauf.....	119

1 Einleitung

Das Verfahren der Mikrofiltration (MF) hat sich als leistungsfähige Technologie bereits in einem sehr breiten Anwendungsbereich etabliert, einschließlich der Wasser- und Abwasseraufbereitung, der Molkerei-, der biotechnologischen und der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittel- und Getränkeherstellung sowie medizinischen Anwendungen. Sieht man von den vielen Erfolgen der MF ab, so ist leider häufig ein signifikanter Verlust an Leistung in Bezug auf Fluss und Selektivität durch eine Verblockung der Membran durch eingeschleppte suspendierte oder kolloidal gelöste Stoffe (sogenanntes Fouling) als größtes Problem in ihren Anwendungen zu verzeichnen. Daher ist die Herstellung von MF-Membranen mit möglichst geringer Anfälligkeit gegenüber Fouling sehr wichtig. In vielen MF-Anwendungen ist des Weiteren eine hervorragende Benetzbarkeit der Membranporen mit Wasser notwendig. Die aufgrund ihrer hohen chemischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit eingesetzten Membranmaterialien sind vorwiegend relativ hydrophobe Polymere wie zum Beispiel Polysulfon (PSf) oder Polyethersulfon (PES). PES-basierte Membranen haben sich im Allgemeinen sehr gut im Bereich der Mikrofiltrations (MF)-Anwendungen etabliert [1,2]. Das Hauptproblem bei der Verwendung von PES als Membranmaterial ist der hydrophobe Charakter dieses Polymers, welcher maßgebend zum Membranfouling beiträgt. Zur Verbesserung der Membranstruktur werden häufig makromolekulare Additive in den Gießlösungen als Porenbildner bei der Membranherstellung eingesetzt. Beim Einsatz von hydrophilen Additiven wurde dabei die Möglichkeit der Hydrophilierung des Membranmaterials erkannt. Die hydrophilen Additive sollen eine Polymermischung mit dem Basispolymer bilden, um die Hydrophilie und die Benetzungseigenschaften der resultierenden Membranen zu verbessern. Der Vorteil des Mischens von Polymeren ist, dass man ein etabliertes Verfahren ohne großen Aufwand modifizieren kann. Diese Methode verursacht oft erhebliche Veränderungen in den Eigenschaften der Gießlösung, wodurch sich häufig Nachteile ergeben können wie unterschiedliche Strukturen der resultierenden Membran und Einbußen in Bezug auf Fluss und Selektivität. In den meisten Fällen wird eine große Menge an Additiv benötigt, aber die Wirkung ist oft begrenzt und hat eine zu kurze Langzeitstabilität.

2 Grundlagen

2.1 Membranen

Membranen sind natürliche oder künstlich hergestellte flächige, teildurchlässige Gebilde, die zwei fluide Phasen oder zwei Volumina einer Phase voneinander trennen können und die imstande sind, den Stoffaustausch zwischen ihnen zu ermöglichen [3]. Die Membran bildet dabei eine eigene Phase. Der große Vorteil der Membrantechnik gegenüber anderer Trennverfahren ist, dass die meisten Membranprozesse bei niedrigen Temperaturen und damit ohne Phasenübergang anwendbar sind. Dies hat zum einen günstigere Energiekosten zur Folge und zum anderen können temperaturempfindliche Stoffe schonend abgetrennt werden. Weitere Vorteile sind die einfache Skalierbarkeit und die einfache Integration in andere Trenn- oder Reaktionsprozesse [4].

Die Anfänge der Membrantechnik können bis ins 18. Jahrhundert zurückverfolgt werden, wo es schon Abbé Nollet mit natürlichen Membranen gelang Alkohol in einen Alkohol / Wasser-Gemisch anzureichern. Als wichtigster Meilenstein ist wohl die Herstellung der ersten Umkehrosmose-Membranen auf Celluloseacetat-Basis durch Loeb und Sourirajan (1962) zu sehen [5].

2.1.1 Membranprozesse

Die in der Technik verwendeten Membranen können nach Größe oder Molmasse der größten noch durchgelassenen Komponenten charakterisiert werden. Je nachdem, ob die Membran mikroskopisch erkennbare Poren aufweist oder nicht, spricht man von „porösen“ oder „dichten“ Membranen.

Zur Abtrennung suspendierter Partikel und Tropfen werden poröse Membranen eingesetzt, je nach Porengröße unterscheidet man Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF). Feinporige UF-Membranen können auch zur Abtrennung von gelösten Makromolekülen wie Proteinen verwendet werden.

Dagegen halten die Nanofiltrations-Membranen (NF) Moleküle über 300 g / mol zurück und erlauben wegen der elektrostatischen Wechselwirkung von Ionen mit dem Polymermaterial die Trennung einwertiger von mehrwertigen Ionen [6].

Die Umkehrosmose (RO) ist zur fast vollständigen Entfernung aller in Wasser gelösten Stoffe geeignet und wird bei der Meerwasserentsalzung eingesetzt. Wie bei der NF werden hier dichte Membranen eingesetzt und wie bei allen oben genannten Membranverfahren besteht die Triebkraft für die Trennung aus dem transmembranen Druckunterschied.

Bei der Dialyse verläuft der Stofftransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten eines gelösten Stoffes. Zur Abtrennung von Ionen kann die Elektrodialyse (ED) benutzt werden, wobei ein äußeres elektrisches Feld die Triebkraft darstellt.

Im Gegensatz zu den bisher genannten Prozessen, mit flüssigen Phasen auf beiden Seiten der Membran, findet bei der Pervaporation (PV) eine Verdampfung hinter der Membran statt. Die PV ist mit der Destillation zu vergleichen, aber aufgrund der unterschiedlichen Durchlässigkeit der Membran für unterschiedliche Stoffe liefert sie ein anderes Trennergebnis. In vielen Fällen lassen sich mit dieser Methode Azeotrope trennen.

Die Gaspermeation (GP) eignet sich zur Trennung von Gasen, wobei der Transport durch Partialdruckdifferenz erfolgt. Sind die bei den Membranen durchdringenden Gase Stoffe, die bei Umgebungstemperatur und -druck flüssig oder fest sind, so spricht man von Dampfpermeation (VP).

2.1.2 Mikrofiltration

Die Mikrofiltration ist das älteste Trennverfahren mit Membranen [3]. Im Gegensatz zur Ultrafiltration sind die Drücke allgemein niedriger und die Durchmesser der abzutrennenden Partikel größer. Wie bei der konventionellen Filtration wird bei der MF die Membran senkrecht zur Strömungsrichtung der Rohlösung eingebaut. Nachteilig kann sich die Bildung eines Filterkuchens, eine Form des Fouling, auswirken, d.h. es wird ein zusätzlicher Filtrationswiderstand verursacht. Deshalb wurde die Querstromfiltration (cross-flow) mit der für Umkehrosmose und Ultrafiltration üblichen, zur Membran tangentialen Strömung, eingeführt. Dadurch kann der Filtrationswiderstand bei geringem Aufbau eines Filterkuchens vermindert werden, aber es bleibt ein zu behandelndes Restvolumen. Für die MF werden makroporöse Membranen mit Porendurchmessern zwischen 0.05 µm und 10 µm eingesetzt, entsprechend grob sind die abtrennbaren Partikel. Aufgrund der großen Oberflächenporosität erfordert der Betrieb nur einen geringen Überdruck, d.h. der Transportwiderstand der Membran ist sehr gering. Die MF ist eine in Wissenschaft und Technik bestens eingeführte

Trennoperation mit in guter Qualität verfügbaren Membranen. Die Einführung neuer Membranen ist häufig von ihrer Sterilisierbarkeit abhängig, die im medizinischen Bereich unabdingbar ist. Um speziellen Anforderungen gerecht zu werden, werden neue Membranen mit modifizierten Oberflächen entwickelt [7]. Durch geeignet geladene Membranen kann die elektrostatische Aufladung zur Abtrennung genutzt werden [8]. Ein weiteres Entwicklungsziel ist die Modifizierung der Membranoberfläche mit chemischen Gruppen, die Fouling verhindern sollen [9]. Neue Anwendungsmöglichkeiten werden in der Biotechnik gesucht, etwa als Membranreaktor [10].

2.1.3 Anwendungen der Mikrofiltration

Die Mikrofiltration findet ihre bedeutendste Anwendung in der Sterilfiltration. Ein bevorzugtes Einsatzgebiet der Mikrofiltration ist des Weiteren die mikrobiologische Untersuchung von Wasser, so z.B. bei der Bestimmung der Trinkwasserqualität und der Untersuchung von Oberflächenwasser [3]. Die Mikrofiltration wird außerdem in jenen Bereichen eingesetzt, in denen unter sterilen Bedingungen produziert werden muss (Nahrungsmittel-, Getränke-, pharmazeutische Industrie), wo partikelfreie Lösungen benötigt werden (Elektronik-, pharmazeutische oder kosmetische Industrie, aber auch Getränkeindustrie), und wo Materialrückgewinnung angestrebt wird (Elektronik-, chemische Industrie, Energiegewinnung) [11]. Als Beispiel wird im Folgenden die Mikrofiltration in der Getränkeindustrie behandelt.

Die Abtrennung von Trübstoffen aus Wein, die Klärung, wurde lange Zeit mit Filtern aus Asbest vorgenommen, das in jüngster Zeit durch nicht carcinogene Materialien ersetzt wurde [12]. Filterschichten lassen sich beispielsweise aus hochfeinen Zellstoffen, Kieselgur oder Perliten mit bestimmten Zusätzen herstellen, die den Abscheideleistungen von Filtern aus Asbest ebenbürtig sind. Daneben werden aber auch Membranfilter (z.B. Polypropylen-Membranen) zur Wein- [13] oder Mostklärung herangezogen. Membranen aus Celluloseacetat werden zur Weinstabilisierung eingesetzt. In zunehmendem Maße werden zur Weinbehandlung auch keramische Membranfilter eingesetzt.

2.1.4 Membranfouling

Die Belegung der Membran an den Außenflächen, den Porenöffnungen oder in den Poren [14] mit bestimmten Inhaltsstoffen der zu behandelnden Lösung, die bei der druckbetriebenen Separation mit Membranen auftritt, wird allgemein als Fouling bezeichnet. Es bildet sich ein zusätzlicher Transportwiderstand aus, was einen verminderten Volumenfluss und damit einen Leistungsverlust der Membran zur Folge hat. Fouling kann verschiedene Ursachen haben [3]:

1. Ausfällung auf der Membran bei Überschreiten des Löslichkeitsproduktes
2. Ablagerung kolloidaler Inhaltsstoffe
3. Adsorption von Makromolekülen, aber auch niedermolekularen Stoffen

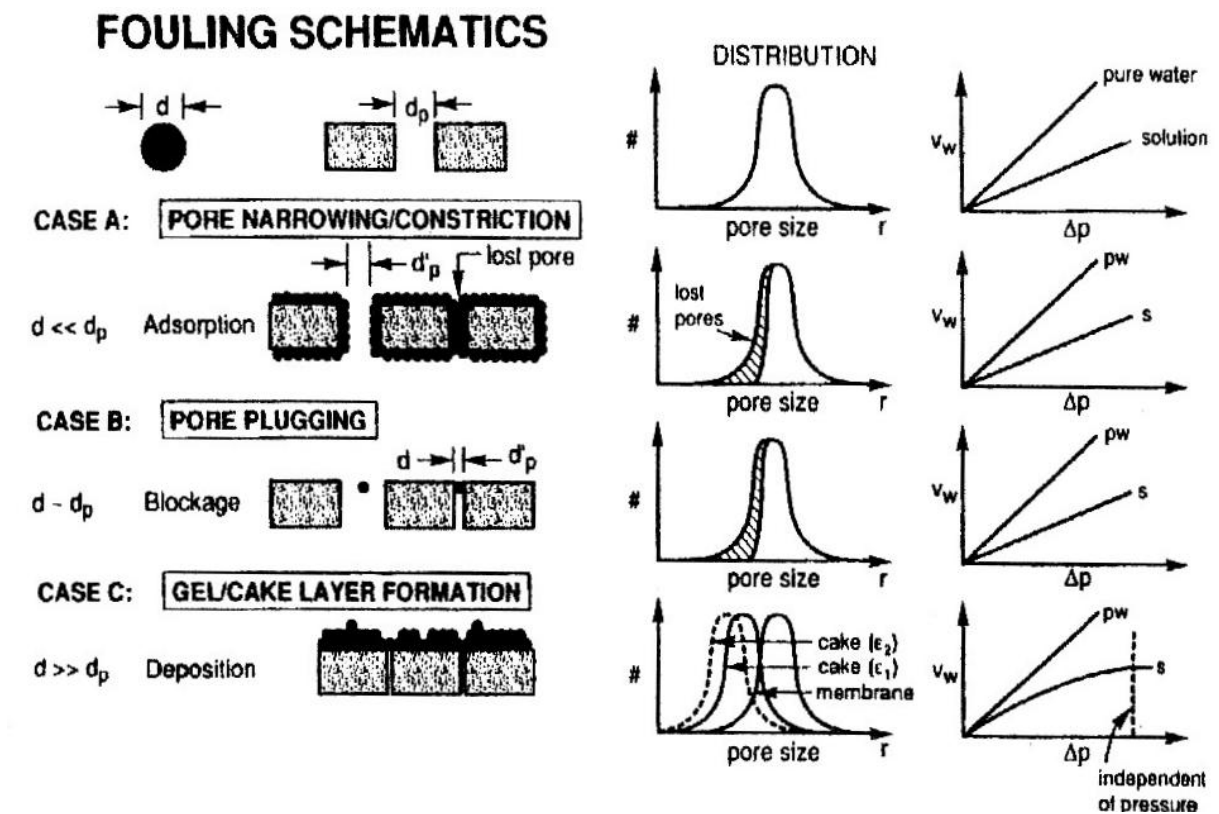


Abb. 2-1. Foulingmechanismen [15,16].

Des Weiteren kann Fouling auch durch bakteriellen Befall (Biofouling) verursacht werden. In Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Mechanismus kann inneres oder äußeres Fouling stattfinden. Bei porösen Membranen wie Mikrofiltrationsmembranen können einige gelöste Stoffe in die Membran eindringen und die die Poren blockieren [15]. Eine Adsorption von Teilchen kann auf der Membran oder auch in den Poren stattfinden. Bei der MF verengen sich dadurch die Poren. Ein äußerer Foulingmechanismus ist die Ausbildung eines Gel- oder

Cake-Layer auf der äußeren Membranoberfläche. Durch die Konzentrationspolarisation, wobei eine Anhäufung von zurückgehaltenen Teilchen in Nähe der Membran stattfindet, kann Fouling ausgelöst bzw. verstärkt werden. Die Konzentrationspolarisation kann vermindert werden, in dem die Feed-Lösung in Nähe der Membran stärker gerührt wird oder bei Querstromeinsatz die Überströmgeschwindigkeit erhöht wird. Bei der MF stehen die inneren Foulingmechanismen im Vordergrund. Abb. 2-1 zeigt eine Übersicht der unterschiedlichen Fouling-Mechanismen in einer Membran.

Anisotrope Membranen haben kleinere Poren und eine geringere Porosität als isotrope, weshalb bei diesen vorrangig äußeres Fouling auftritt. Bei isotropen Membranen mit größeren Poren und höherer Porosität kommt es vermehrt zu inneren Fouling. Kleinere Partikel können dabei in den Poren adsorbieren oder sie sogar verblocken. Größere Nanopartikel oder Aggregate führen vermehrt zu äußerem Fouling und können zur Porenverblockung führen, wenn sie bei großen Poren ins Membraninnere vordringen können.

Die meisten Strategien zur Reduzierung von Fouling beruhen auf der Hydrophilierung der Membran [17,18] als Mittel der Wahl. Bei der Verhinderung von Biofouling gibt es noch weitergehende Ansätze, bei denen durch biozide Beschichtungen [19] gezielt Mikroorganismen abgetötet werden sollen, um das Wachstum von Biofilmen zu verhindern.

2.2 Klassifizierung von Membranen

Synthetische Membranen können anhand ihrer selektiven Barrierschicht, ihrer Struktur und Morphologie, sowie dem Membranmaterial unterschieden werden. Die selektive Barriere, porös, nicht-porös, geladen oder mit einer besonderen chemischen Affinität, bestimmt den Mechanismus der Trennung. In Abhängigkeit von der aufgewendeten Triebkraft, einem Konzentrations-, einem Druckgradienten oder einer Potentialdifferenz (vgl. Abb. 2-2), für den Transport durch die Membran, können verschiedene Membranprozesse unterschieden werden [15].

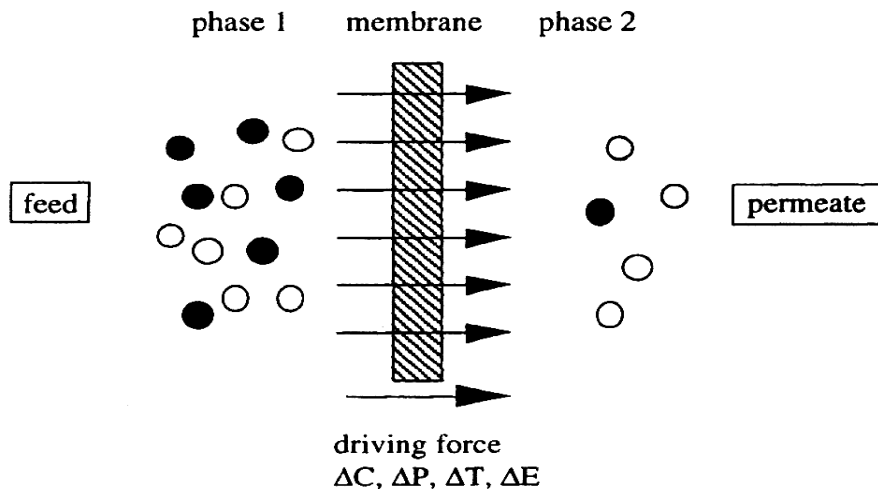


Abb. 2-2. Schematische Darstellung der Stofftrennung mittels einer Membran [15].

2.2.1 Struktur der selektiven Barriere

Allgemein kann die Struktur der selektiven Barriere in porös oder nicht porös unterteilt werden. Bei einer Membran mit einer porösen Barriere basiert die Trennung auf dem Prinzip des Größenausschlusses, d.h. die Permeabilität und Selektivität werden hauptsächlich durch die Porengröße und die effektive Größe der Teilchen in der zu trennenden Lösung bestimmt [20]. Teilchen größer der größten Membranpore werden zurückgehalten, Teilchen kleinerer Größe können durch die Membran treten. Der Transport durch eine nicht-poröse Membran wie bei der RO oder NF beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus. Der Massentransport und die Selektivität werden dabei durch die Wechselwirkungen zwischen Permeand und dem Membranmaterial, wie der Löslichkeit und der chemischen Affinität, sowie dem Einfluss der Polymerstruktur auf die Teilchenbeweglichkeit bestimmt. Bei geladenen Membranen basiert die Trennung auf dem Donnan-Effekt. Teilchen der gleichen Ladung wie die Festionen in der Membran werden zurückgehalten, wohingegen Teilchen entgegengesetzter Ladung von der Membran aufgenommen und durch sie hindurch transportiert werden. Teilchen mit besonderer Affinität für Substanzen in der zu trennenden Lösung sind die Grundlage für den durch Carrier vermittelten Transport durch die Membran. Dadurch werden hohe Selektivitäten erreicht.

2.2.2 Struktur des Querschnitts

Allgemein werden zwei Typen von Membranen, asymmetrische und symmetrische, unterschieden. Diese können wie in Abb. 2-3 gezeigt noch weiter unterteilt werden.

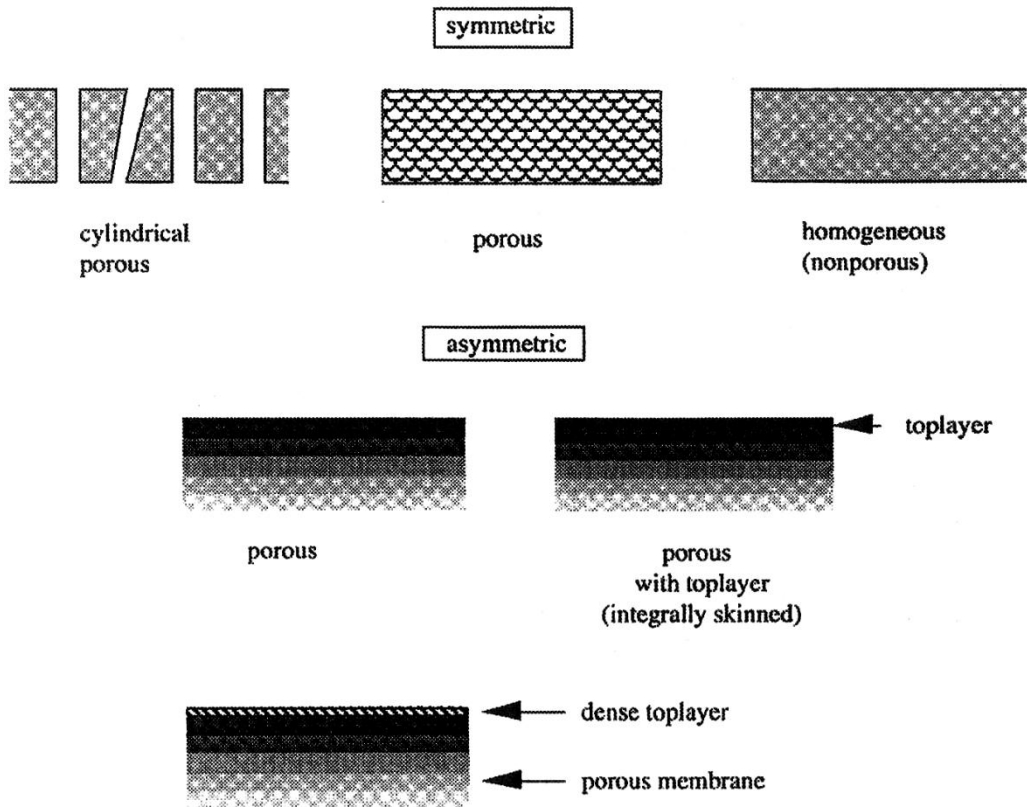


Abb. 2-3. Schematische Darstellung verschiedener Membranquerschnitte [15].

Eine asymmetrische Membran weist eine dünne poröse oder nicht-poröse selektive Barriere auf, die durch dicke poröse Schicht mechanisch gestützt wird [20]. Symmetrische Membranquerschnitte treten bei selbststützenden nicht-porösen Membranen und makroporösen Mikrofiltrations-Membranen auf. Die erwähnten Membranen können aus einem Material hergestellt werden. Dagegen bestehen in Dünnschicht-Komposit-Membranen („thin-film composite“, TFC) die selektive Schicht und die Stützsicht aus unterschiedlichem Material. Durch die Kombination mehrerer Materialien unterschiedlicher Eigenschaften sollen synergetische Effekte erzielt werden.

2.2.3 Membranmaterialien

In der industriellen Anwendung spielen Membranen auf Polymerbasis die größte Rolle. Ihre Vorteile sind, dass viele Polymere kommerziell erhältlich sind, durch verschiedene Methoden

viele Arten von selektiven Schichten präpariert werden können, die Möglichkeit besteht große Membranoberflächen gleich bleibender Qualität in technischem Maßstab herzustellen, und viele Membranformen möglich sind [20]. Es ist schwierig eine streng definierte Porenstruktur zu erreichen. Des Weiteren ist die mechanische, thermische und chemische Stabilität oft relativ gering für organische Polymere. In dieser Hinsicht haben anorganische Materialien einige Vorteile, ebenso führen sie in manchen Fällen zu sehr einheitlichen Porenformen und Porengrößen. Andererseits können anorganische Materialien sehr spröde sein, und aufgrund komplizierter Herstellungsmethoden sind die Preise für viele anorganische Membranen immer noch sehr hoch. Mittlerweile wurden auch Membranen entwickelt, bei denen die Eigenschaften der organischen und anorganischen Werkstoffe vorteilhaft in sog. „mixed-matrix“ Membranen kombiniert werden [21]. Flüssige Membranen befinden sich noch in der Entwicklung und haben sich bislang nur im Bereich der Forschung etabliert.

2.3 Membranherstellungsverfahren

2.3.1 Polymermembranen durch Phasenseparation

Diese Methode wird auch „Phaseninversion“ genannt, aber sie wird besser als der Prozess einer Phasenseparation beschrieben [20]. Eine einphasige Lösung, die das Membranpolymer enthält, wird durch einen Ausfällungsprozess in zwei separate Phasen, eine polymerreiche feste und eine polymerarme flüssige Phase, überführt. Vor dem Ausfällen erfolgt zunächst ein Übergang der homogenen Flüssigkeit in zwei Flüssigkeiten (flüssig-flüssig-Entmischung). Die „Protomembran“ wird durch das Gießen der Polymerlösung auf ein geeignetes Substrat gebildet. Je nachdem wie die Polymerlösung ausgefällt wird, können die folgenden Methoden unterschieden werden:

1. Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation (non-solvent induced phase separation, NIPS):

Die Polymerlösung wird in ein Nicht-Lösungsmittel Fällbad (meist Wasser) getaucht. Die Entmischung und Ausfällung läuft durch den Austausch von Lösungsmittel durch Nicht-Lösungsmittel statt. Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel müssen mischbar sein. Abb. 2-4 zeigt eine schematische Darstellung des NIPS-Prozesses.

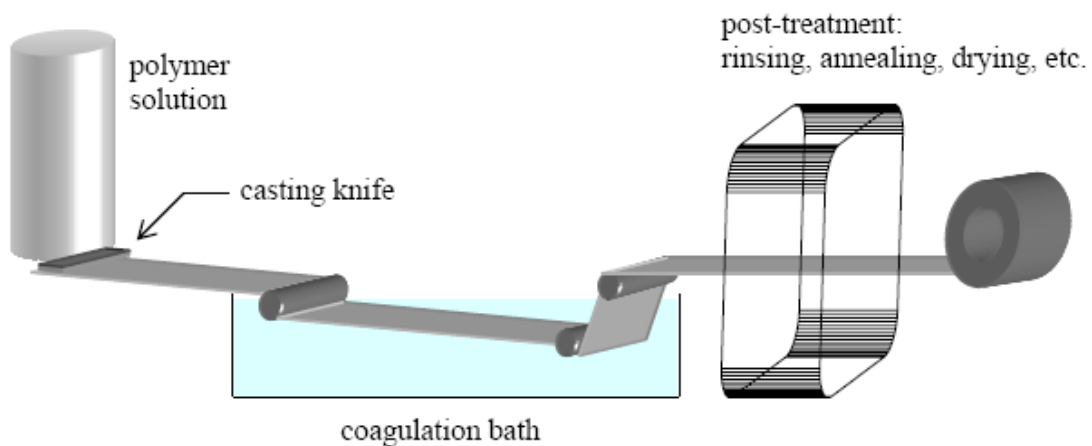


Abb. 2-4. Schematische Darstellung des NIPS-Prozesses [20].

2. Dampf induzierte Phasenseparation (vapor induced phase separation, VIPS):

Die Polymerlösung wird einer Nicht-Lösungsmittel enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt. Durch die Absorption von Nicht-Lösungsmittel wird eine Entmischung erreicht.

3. Verdampfungs induzierte Phasenseparation (Evaporation induced phase separation, EIPS):

Die Polymerlösung wird in einem Lösungsmittel oder in einer Mischung aus einem flüchtigem Lösungsmittel und einem weniger flüchtigem Nicht-Lösungsmittel hergestellt. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels wird die Entmischung erzielt.

4. Thermisch induzierte Phasenseparation (thermally induced phase separation, TIPS):

Es wird ein System aus Polymer und Lösungsmittel mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur verwendet. Die Lösung wird bei hoher Temperatur gegossen. Anschließendes Abkühlen führt zur Entmischung.

Die meisten Membranen auf Polymerbasis werden mittels der Methode der Phasenseparation hergestellt. Der TIPS-Prozess wird vor allem zur Herstellung von Membranen mit makroporöser Barriere benutzt, z.B. für die MF. In der Technik wird am häufigsten der NIPS-Prozess eingesetzt, dabei werden meist Membranen mit asymmetrischem Querschnitt erhalten. Abb. 2-5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer mittels

NIPS hergestellten kommerziellen MF-Membran (MicroPES 2F, Membrana GmbH, Wuppertal). Der Membran-Querschnitt zeigt eine leicht anisotrope Struktur mit den kleinsten Poren, also der selektiven Schicht, im oberen Drittel der Membran. Hingehend zur Ober- bzw. Unterseite der Membran werden die Poren sukzessive größer. Da sich bei diesem Membrantyp die selektive Schicht im Membraninneren befindet, sind diese Membranen besser gegen mechanische Beschädigungen geschützt und haben eine höhere Schmutzaufnahmefähigkeit.

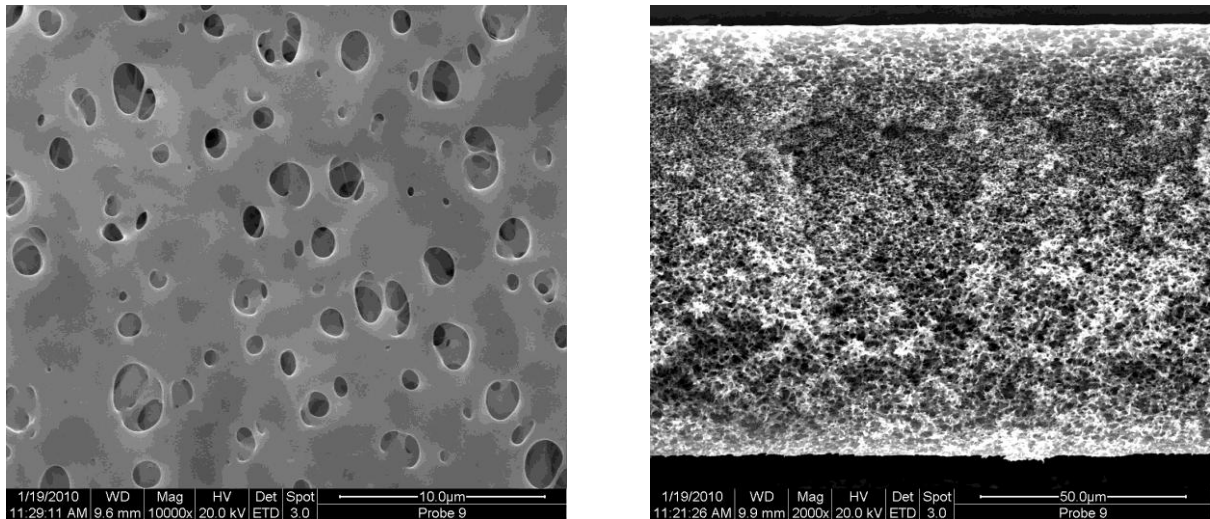


Abb. 2-5. REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschnitts einer MicroPES 2F-Membran.

Bei der Herstellung solcher Membranen wird die Zeit zwischen Gießen und Fällen der Membran häufig zum Feineinstellen der Porenstruktur variiert. Einige dieser Prozesse können somit auch als Kombination von VIPS gefolgt von NIPS beschrieben werden [20,22]. Beispielsweise konnte durch die Kombination dieser beiden Methoden eine Porenstruktur mit gut definierten Gradienten über den Membran-Querschnitt eingestellt werden [23]. Die variierten Faktoren bei der Membranherstellung wie Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches und der Offenzeit zwischen Gießen und Fällen, d.h. der Film wird vor der Fällung feuchter Luft ausgesetzt, haben einen entscheidenden Einfluss auf die Membranstruktur. Für die Membranbildung werden zwei Mechanismen unterschieden: Zum einen die sofortige Entmischung, die zu einer porösen Membran führt, und zum anderen die verzögerte Entmischung, die zu einer Membran mit nicht-poröser Barriere führen kann [15,24]. Die Zugabe von Nicht-Lösungsmittel zur Lösungsmittelmischung fördert die Bildung einer porösen Struktur. Des Weiteren nimmt hierdurch die Fällungsgeschwindigkeit ab, wodurch die Poren größer werden, da die beiden Phasen mehr Zeit zur Trennung haben. Die Offenzeit bei der Membranherstellung gibt dem gegossenen Film die Möglichkeit Wasser aus

der Luft aufzunehmen. Absorbiert der Film genügend Wasser aus der Luft, so kann eine sofortige Entmischung stattfinden [3]. Da dies ebenso den Gehalt an Nicht-Lösungsmittel im Film erhöht, werden die Poren größer. In jüngerer Zeit wurde auch der Einfluss polymerer Additive, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) [25-27] oder Pluronics (PEG-PPG-PEG) [18] für PES-Membranen, untersucht. Diese hydrophilen Additive können die Porengröße und die Hydrophilie der Membranen erhöhen. Allgemein sind die Mechanismen der Membranbildung sehr komplex und werden immer noch intensiv untersucht und diskutiert [24,28-32].

2.3.2 Mechanismus der Phasenseparation durch ein Fällungsmittel

Abb. 2-6 zeigt ein Dreiecksdiagramm bzw. ein ternäres Mischungsdiagramm, das den Verlauf der Phasenseparation durch ein Fällmittel darstellt. Beim Vergießen der Polymerlösung hat diese eine Zusammensetzung entsprechend des Punktes A. Kommen nun Polymerlösung und Fällungsmittel zusammen, so nimmt die Polymerlösung erst einmal einen bestimmten Anteil des Fällungsmittels auf und gibt gleichzeitig einen Teil des Lösungsmittels ab, womit sich die Zusammensetzung zu Punkt B verschiebt. Mit dem Überschreiten des Punktes B und damit der Binodalkurve kommt das System in den Bereich einer Mischungslücke. Die Phasenseparation setzt ein und das System zerfällt in zwei koexistente, im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche Phasen [33]. Das Lösungsmittel in der Polymerlösung wird nun in immer größer werdenden Maße durch das im Überschuss vorhandene Fällungsmittel ausgetauscht, wodurch die polymerreiche Phase sich immer weiter verfestigt. In Punkt C ist die Phasenseparation abgeschlossen, wobei das Lösungsmittel vollkommen durch Fällungsmittel ausgetauscht wurde. Es liegen nun eine polymerreiche, feste Phase (Punkt D) und eine flüssige Phase (Punkt L), die das mit Fällungsmittel gefüllte Porenvolumen darstellt, vor. Die Lage des Punktes C auf der Linie D-L bestimmt die Gesamtporosität der Membran [34]. Die Porosität wird vor allem von zwei Faktoren bestimmt, von der Zusammensetzung der Gießlösung bzw. der Lage des Punktes A, und von den Diffusionsgeschwindigkeiten von Lösungsmittel aus der bzw. von Fällmittel in die Membran während des Fällungsvorganges [35]. Erhöht man den Polymergehalt der Gießlösung, so wird die Membran eine geringere Porosität besitzen. Ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels aus dem Film größer als die des Fällmittels in den Film, so wird die Zusammensetzung der Membran dem Punkt C entsprechen. Sind die Diffusionsgeschwindigkeiten von Fäll- und Lösungsmittel gleich, so entspricht der Polymergehalt der Gießlösung dem der fertigen Membran.

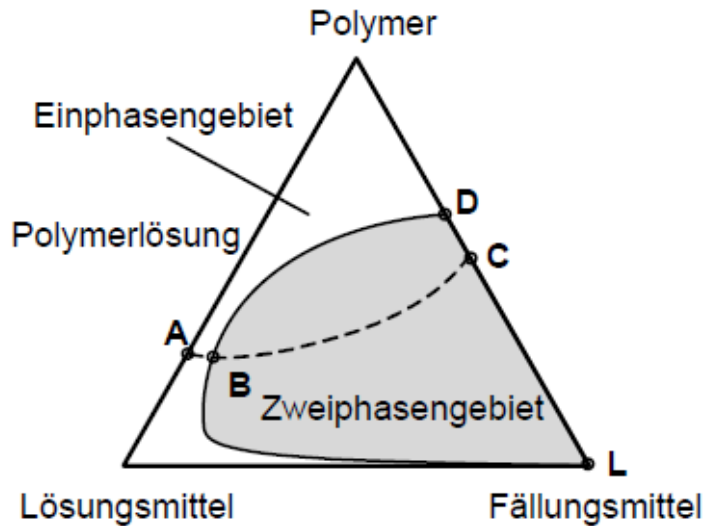


Abb. 2-6. Dreiecksdiagramm zur Phasenseparation durch ein Fällungsmittel [6].

Durch das Dreiecksdiagramm kann nur eine thermodynamische Beschreibung der Membranbildung gegeben werden, da bei der realen Membranbildung keine Gleichgewichtszustände vorliegen. Es kann keine Aussage über die mikroskopische Verteilung der Phasen ineinander getroffen werden. Bei vielen Herstellverfahren werden Mischungen von Lösungsmitteln und auch Nicht-Lösungsmitteln [33,36], sowie Additive [25] in den Gießlösungen eingesetzt. Für thermodynamische Betrachtungen werden die Phasendiagramme damit immer komplexer.

Der Einsatz von Additiven kann die Bildung von Makrohohlräumen in der Membran verhindern [25,37]. Das Additiv ist gewöhnlich ein schwaches Nicht-Lösungsmittel gegenüber dem Basispolymer. Beispielsweise kann Glycerin in einem System von PSf, Dimethylacetamid (DMAc) und Wasser eingesetzt werden. Durch den Einsatz eines Additivs wird die Zusammensetzung der Gießlösung näher an die Binodalkurve gebracht, wodurch die Bildung von Makrohohlräumen verringert wird [38]. In anderen Systemen werden auch häufig polymere Additive wie z.B. PVP eingesetzt [25]. Die Effekte von polymeren Additiven sind neben der Verhinderung von Makrohohlräumen eine verbesserte Interkonnektivität der Poren und eine höhere Porosität.

Die Membranbildung wird hauptsächlich durch die Transport- und Fällungskinetik bestimmt. Durch Analogiebetrachtung zur Kristallisation aus übersättigter Lösung lassen sich Rückschlüsse auf die Fällungskinetik bei der Membranbildung ziehen. Bei Fällung aus stark übersättigten Lösungen entsteht gewöhnlich ein viel feinerer Niederschlag als aus weniger übersättigten Lösungen. Übertragen auf die Membranbildung findet an der Grenzfläche

Polymerlösung / Fällungsmittel auch eine starke Übersättigung der ausfallenden Komponenten statt. Daher ist die Keimgröße bei der sofort eintretenden Fällung relativ klein, was aber nur für die oberste Schicht des Polymerfilms gilt. Nach Bildung dieser relativ dichten Schicht kann das Fällmittel nur noch durch Diffusion durch diese Schicht weiter in die Polymerlösung eindringen, womit der Stoffaustausch langsamer wird [39]. Je weiter das Fällmittel nun in die Polymerlösung eintritt, desto mehr wird es auch durch das austretende Lösungsmittel verdünnt. Dies hat eine immer stärker abnehmende Übersättigung mit fortschreitender Fällungsfront zur Folge, wodurch der entstehende Niederschlag immer gröber wird. Des Weiteren kann auch durch die Temperatur des Fällbades die Fällungskinetik beeinflusst werden. Mit erhöhter Temperatur steigt auch die Keimbildungsarbeit, da die Molekularbewegung der Keimbildung entgegenwirkt. Ebenso steigt die Keimbildungsgeschwindigkeit. Somit entstehen in der Zeiteinheit bei erwärmten Fällbädern weniger Keime als im kalten Bad, dagegen aber mit höherer Wachstumsgeschwindigkeit. Daher weisen im warmen Fällungsbad gefällte Membranen viel gröbere Porenstrukturen auf als im kalten Bad gefällte Membranen.

2.3.3 Andere Herstellungsverfahren

2.3.3.1 Verstrecken von Polymerfolien

Durch das Verstrecken von teilkristallinen Polymeren können mikroporöse Strukturen erzeugt werden (vgl. Abb. 2-7). Das Verstrecken kann im kalten Zustand oder bei erhöhter Temperatur bzw. in mehreren Stufen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden [40]. Häufig verwendete Membranpolymere sind bei dieser Methode Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP).

Zur Herstellung der Membran wird das Polymer zu einer homogenen Folie extrudiert, wobei durch Anpassen der Bedingungen möglichst eine Ausrichtung der kristallinen Polymeranteile erfolgen soll. Anschließend wird die Folie senkrecht zu den ausgerichteten kristallinen Bereichen verstreckt. Die dabei entstehenden Mikrorisse werden entsprechend der geforderten Porengröße und Porosität aufgeweitet. Häufig werden die Folien vor dem Verstrecken mit einem Lösungsmittel aufgrund besserer Beherrschbarkeit des Prozesses aufgequollen. Nach dem Verstrecken wird das Lösungsmittel durch Trocknen wieder entzogen. Mittels dieser Methode werden z.B. hochporöse Membranen aus Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt [41,42].

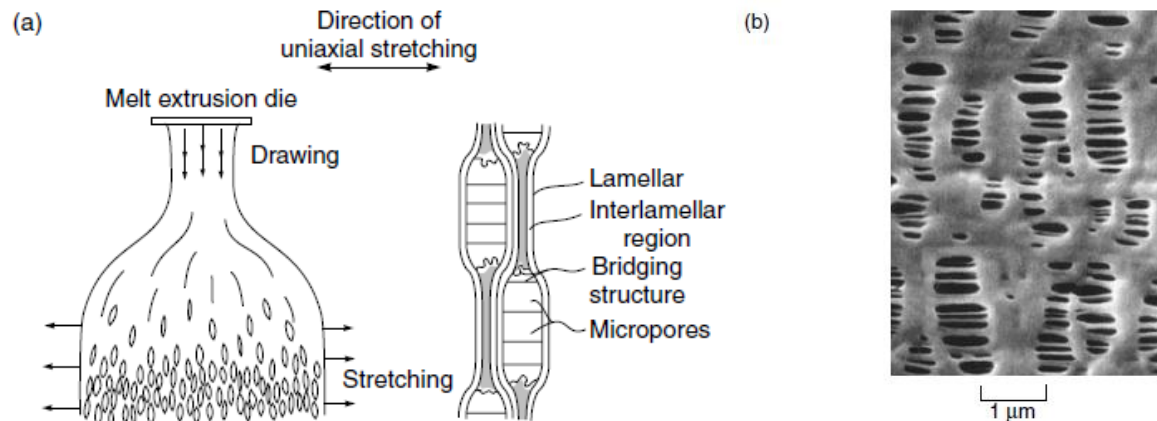


Abb. 2-7. (a) Membranherstellung durch Verstrecken von Polymerfolien; (b) REM-Aufnahme einer Verstreckten Membran (Celgard®) [43].

Durch nachfolgendes Tempern können Restspannungen im Polymer abgebaut werden. Die Porenstruktur dieser Membranen ist entsprechend der Streckrichtung orientiert mit fadenförmigen Polymerstrukturen innerhalb der Poren. In Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad können Membranen mit Porengrößen von 0,02 bis 10 µm und mit einer Porosität von bis zu 90 % hergestellt werden.

2.3.3.2 Kern-Spur-Membranen

Kern-Spur-Membranen (vgl. Abb. 2-8) wurden von der General Electric Corporation entwickelt [44,45]. Durch so genanntes „track-etching“ von Polymerfilmen können Membranen mit sehr einheitlicher Porengröße bis auf etwa 10 nm hinunter hergestellt werden [20]. Zunächst wird ein dünner Polymerfilm (<35 µm) mit Spaltpartikeln einer Hochenergiequelle beschossen. Die Partikel durchqueren den Polymerfilm, brechen Polymerketten auf und hinterlassen dabei eine Spur beschädigter Polymermoleküle. Diese Spuren sind somit empfänglicher für einen chemischen Angriff als das unbeschädigte Polymer. Der Film wird anschließend in einem Ätz-Bad behandelt, wobei der Film bevorzugt entlang der Spuren geätzt wird, wodurch die Poren entstehen. Durch Variation der Ätz-Zeit kann der Porendurchmesser beeinflusst werden. Die Porendichte hängt von der Bestrahlungsdauer ab, die Zahl der Poren pro Quadratzentimeter liegt zwischen 10^5 bis $6 \cdot 10^8$, entsprechend einer Oberflächenporosität von maximal 10 %. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, dass einheitliche zylindrische Poren mit sehr enger Porengrößenverteilung gebildet werden können. Um die Bildung von Mehrfachporen zu verhindern, die sich bilden wenn zwei oder mehr Spuren zu nahe bei einander liegen, wird die Porosität der Membran

relativ gering gehalten. Diese Mehrfachporen würden zu unterschiedlichen Porenradien führen. Mittels dieses Verfahrens lassen sich nur relative dünne Membranen herstellen, was zwar gut für den Transport durch die Membran, aber schlecht für die mechanische Stabilität ist. Membranmaterialien sind gewöhnlich Polycarbonat oder Polyester.

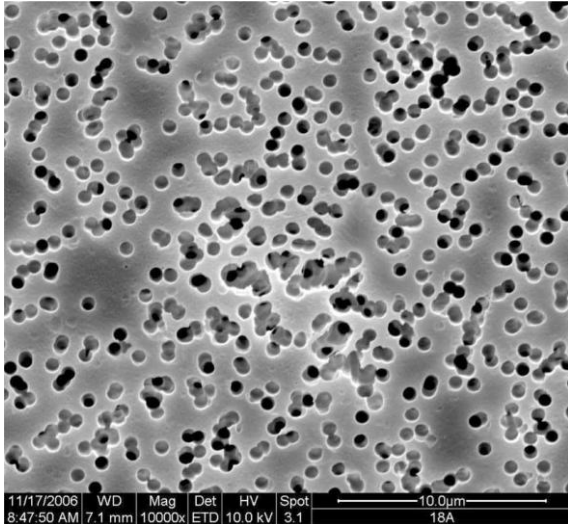


Abb. 2-8. REM-Aufnahme einer Polyethylenterephthalat Kern-Spur-Membran (PET 400) [46].

2.3.3.3 Sintern von Polymerpulvern

Eine der einfachsten Methoden zur Herstellung von porösen Membranen ist das Sintern von Polymerpulvern [47]. Die folgende Abb. 2-9 zeigt eine REM-Aufnahme einer gesinterten Membran. Als Membranmaterial können z.B. Polymere wie PP, PE oder PTFE verwendet werden. Beim Sintern wird das Polymerpulver in die gewünschte Form gepresst und bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt des Polymers gesintert. Die Partikelgröße des Polymerpulvers bestimmt dabei weitgehend die Porengröße (0,2 bis 20 µm). Die Porosität solcher Membranen ist mit 10 – 40 % relativ gering.

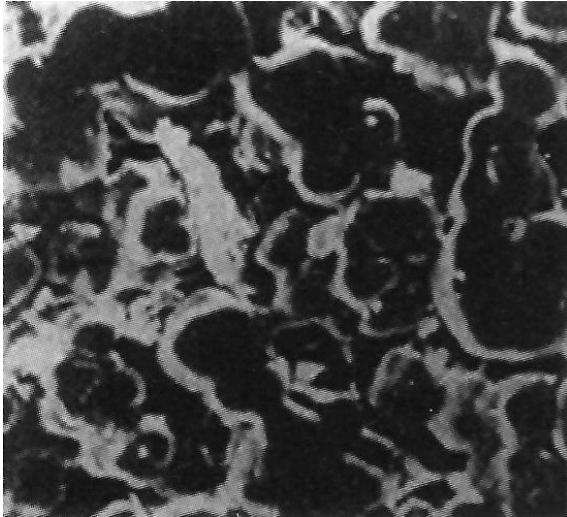


Abb. 2-9. REM-Aufnahme einer gesinterten Membran [48].

2.4 Methoden zur Modifikation (Hydrophilierung) von Membranen

2.4.1 Mischen von Polymeren

Unter einer Polymermischung kann man eine makroskopisch homogene Mischung von zwei oder mehreren Polymeren verstehen. Zur Membranhydrophilierung wurde der Zusatz von hydrophilen Polymeren wie PVP [49-52] oder Polyethylenglykol (PEG) [53,54] zum Basispolymer eingehend untersucht. Als Stand der Technik ist immer noch das Mischen mit PVP zu betrachten [55,56]. Bei der Membranherstellung wird das PVP während der Phasenseparation in der Polymermatrix des Basispolymers fixiert. Leider wird durch dieses Verfahren keine permanente Modifikation erreicht, da das zugesetzte PVP im Verlauf der Anwendung immer weiter ausgewaschen wird. Dies kann vor allem bei Anwendungen im klinischen Bereich wie z.B. der Hämodialyse kritisch sein [57,58]. Des Weiteren nehmen durch das Auswaschen des Additivs die Hydrophilie und die Benetzbarkeit ab.

Als Alternative zu PVP können auch maßgeschneiderte funktionale Makromoleküle [59] verwendet werden. Beispielsweise können grenzflächenaktive amphiphile Blockcopolymere mit Blöcken aus PEG wie z.B. Pluronic (Plu) als Additiv bei der Membranherstellung zugesetzt werden. Jiang et al. untersuchten den Einfluss von Pluronic hinsichtlich Fouling-Reduktion [17,18] und verbesserten Trenneigenschaften [60,61], sowie ihrer Rolle als hydrophilierendes Additiv und Porenbildner bei der Herstellung von UF-Membranen [62]. Durch Vermischung des kompatiblen Blocks mit dem Basispolymer wird eine effektivere Verankerung des Additivs in der Membran im Vergleich zum Mischen mit konventionellen

Additiven wie PVP oder PEG erreicht [63]. Durch Oberflächensegregation des funktionalen Blocks wird somit eine hydrophile Membranoberfläche erhalten. Abb. 2-10 zeigt schematisch die Oberflächensegregation der PEG-Blöcke von Pluronic bei der Herstellung einer hydrophilen PES-Membran, während der hydrophobe Polypropylenglykol (PPG)-Block sich im Basispolymer verhak.

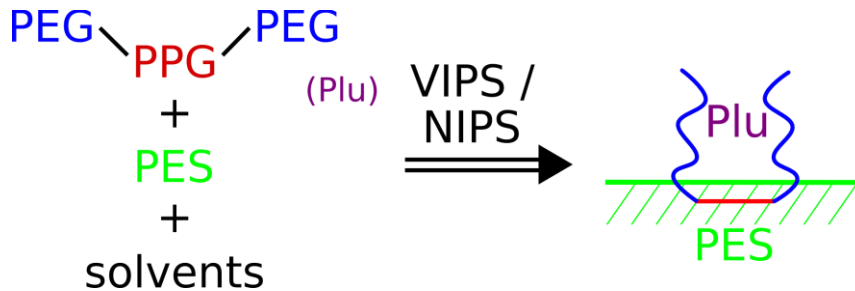


Abb. 2-10. Oberflächensegregation von Pluronic bei der Herstellung einer PES-Membran.

Als Alternative zu den Pluronicen können auch die ähnlich aufgebauten Tetronics (Tet) [64-67] eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den linear aufgebauten Pluronicen, weisen die Tetronics eine Sternstruktur mit vier PEG-PPG-Ketten ausgehend von einer Ethylendiamin-Gruppe auf (s. Abb. 2-11). Von dieser Substanzgruppe erwartet man im Vergleich zu den Pluronicen eine noch bessere Kompatibilität mit dem Basispolymer und dadurch eine bessere Stabilität des Additivs in der Polymermatrix.

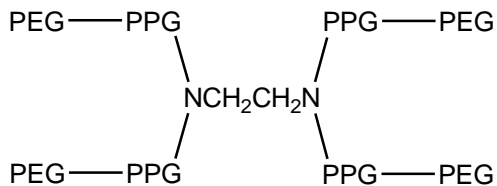


Abb. 2-11. Allgemeine Struktur der Tetronics.

Der Vorteil der Modifizierung mittels Mischen von Polymeren liegt darin, dass bei der technischen Herstellung von Membranen kein zusätzlicher Prozessschritt notwendig ist und somit etablierte Verfahren ohne größeren Aufwand angepasst werden können. Als nachteilig ist beim Mischen von Polymeren zu sehen, dass sich die Eigenschaften der Gießlösungen bei der Membranherstellung stark ändern können, was zu völlig anderen Membranstrukturen führen kann und somit zu neuen Membranen.

2.4.2 Adsorption molekularer Schichten am Membranmaterial

Durch die Adsorption molekularer Schichten wird meist nur eine instabile Modifikation und unvollständige Bedeckung der Membranoberfläche erreicht. Die Membranoberfläche kann bei dieser Methode beispielsweise durch amphiphile Blockcopolymere wie Pluronics hydrophiliert werden [68]. Abgeleitet vom Vorbild biologischer Membranen hat die Selbstorganisation („self-assembly“) von molekularen Schichten gegenüber der Adsorption den Vorteil, dass durch Wechselwirkungen innerhalb der selbstorganisierten Schicht die Stabilität dieser Modifizierung deutlich erhöht wird und eine vollständige Bedeckung der Oberfläche möglich ist. So konnte die Fouling-Resistenz von PES- [69] und Polyvinylidenfluorid-Membranen (PVDF) [70] durch die Selbstorganisation von Titandioxid-Nanopartikeln deutlich verbessert werden.

2.4.3 Chemische Reaktion an vorhandenen Funktionalgruppen

Durch Chemische Reaktion an vorhandenen Funktionalgruppen sollen durch Einführung neuer Gruppen die Oberflächeneigenschaften ohne Schädigung des Membranmaterials verändert werden. So bieten Biopolymere wie z.B. Cellulosederivate vielfältige Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung [71,72]. In Abhängigkeit vom Membranpolymer können für solche Reaktionen häufig nur Endgruppen genutzt werden, wie z.B. Amino- oder Carbonylgruppen in Polyamid (PA) oder Hydroxylgruppen in PSf. Die relative geringe Oberflächendichte der Endgruppen macht diese Methode daher nur im Kombination mit dem Aufbau makromolekularer Schichten effektiv [72]. Bei Polymeren wie PSf oder PES werden häufig auch heterogene Derivatisierungen wie die Sulfonierung [73,74] oder Carboxylierung [75,76] angewendet, wobei Nebenreaktionen zu Veränderungen in der Membranmorphologie führen können. Eine übermäßige Funktionalisierung des Membranmaterials kann zu starken Veränderungen in den Eigenschaften bis hin zur Wasserlöslichkeit des Polymers führen [77].

2.4.4 Gezielte Degradation des Membranmaterials

Zur Aktivierung für Pfropfreaktionen kann eine gezielte Degradation des Membranpolymers bei minimaler Polymerkettenspaltung und Änderung der Morphologie eingesetzt werden. Beispielsweise wird durch die oxidative Hydrolyse von PET die Funktionalisierung von

Kernspurmembranen ohne Veränderung der Porenstruktur ermöglicht [78]. Häufig wird die Membranoberfläche mit hochenergetischer Strahlung, Plasma oder UV-Strahlung zur physikalischen Aktivierung chemischer Reaktionen behandelt. Dabei ist der Einsatz hochenergetischer Strahlung wie γ - oder Elektronenstrahlen wenig selektiv, d.h. Bindungsbrüche im Volumen des Membranmaterials sind nicht zu verhindern. Diese Methode findet z.B. bei der Herstellung von Ionenaustauscher-Membranen durch Pfropfpolymerisation im Initiierungsschritt Einsatz. Dagegen ist die Modifizierung mit Plasma sehr oberflächenselektiv [79], es kann aber zum Abtrag des Membranmaterials kommen. Eine Hydrophilierung der Membranoberfläche ist durch behandeln mit Sauerstoff- oder Inertgasplasma möglich [80]. Des Weiteren ist es durch Plasmabehandlung möglich funktionelle Gruppen einzuführen, z.B. die Aminierung im Ammoniakplasma [81]. Vorteilhaft ist vor allem die Anregung mit UV-Strahlung, denn die Anregungswellenlänge kann selektiv auf die zu initiiierende Reaktion eingestellt werden. Dadurch können unerwünschte Nebenreaktionen verhindert werden [78]. Weiterhin macht die einfache und kostengünstige Integration der UV-Technologie in kontinuierliche Fertigungsprozesse diese Methode für kommerzielle Anwendungen interessant.

2.4.5 Pfropfreaktionen

Mittels Pfropfreaktionen werden am Basispolymer makromolekulare funktionelle Gruppen eingeführt. Bei der „grafting-to“-Methode werden über direkte Kopplung reaktiver Gruppen am Basispolymer, wie z.B. die Endgruppen von PA und PSf [72,82], neue Polymerketten eingebracht. So können beispielsweise hydrophobe Membranmaterialien wie PTFE oder PP mit hydrophilen Polymeren wie PEG [83] oder PVP [84] funktionalisiert werden. Dagegen werden bei der „grafting-from“-Methode meist durch radikalische Polymerisation makromolekulare Ketten oder Schichten auf der Membranoberfläche aufgebaut. Die sog. Pfropfcopolymerisation kann durch Radikale des Membranmaterials initiiert werden [85]. Durch direkte UV-Anregung können UV-empfindliche Membranpolymere, wie z.B. PES, auch im direkten Kontakt mit dem Monomer modifiziert werden. Die UV-Strahlung bewirkt Kettenspaltungen des Membranpolymers, wodurch sich die Starterradikale bilden [86]. An diesen Starterradikalen können nun Monomere unter Kettenwachstums- und auch Abbruchreaktionen weiterreagieren. Somit können Membranen mit Polymerketten auf ihrer Oberfläche modifiziert werden. Je nach gewähltem Monomer können somit z.B. hydrophile

oder hydrophobe Oberflächen erzielt werden. Zur Hydrophilierung eignen sich z.B. Acrylate oder Acrylamide [87].

2.4.6 Beschichtungen

Durch in situ Synthese eines Materials auf der Oberfläche einer Membran oder durch Beschichtung der Membran können zusammenhängende Schichten erreicht werden [88]. Die technisch am relevantesten Oberflächenmodifikationen sind in situ vernetzende Copolymerisationen hydrophiler Acrylatmonomere in makroporösen Membranen [89-91]. Weitere Methoden sind die Vernetzung von Polyvinylalkohol (PVA) durch Borax [92] und die Vernetzung von PVP mittels Peroxodisulfat [93].

3 Zielsetzung und Vorgehen

Das Ziel dieser Dissertation liegt in der Herstellung einer dauerhydrophilen MF-Flachmembran auf der Basis von PES im Labormaßstab. Die kommerzielle MF-Membran MicroPES 2F der Membrana GmbH (Wuppertal) dient dabei als Referenzmembran. Es gilt eine Membran mit ähnlich guten Benetzungseigenschaften und hoher Hydrophilie zu entwickeln. Wie bereits in den Grundlagen beschreiben, ist die Methode des Beimischens von PVP zum Basispolymer in der Industrie immer noch Stand der Technik. Durch Beimischen von PVP hergestellte Membranen weisen allgemein eine hohe Hydrophilie und gute Benetzungseigenschaften auf. Jedoch sind diese Eigenschaften nicht dauerhaft stabil, da das hydrophilisierende Additiv im Verlauf der Anwendung der Membran sukzessive ausgewaschen wird. Daran ansetzend soll ein Verfahren entwickelt werden, durch welches eine dauerhydrophile Membran mittels Mischen von Polymeren bzw. Additiven in der Gießlösung herstellbar ist. Das entwickelte Verfahren soll auch mechanistisch beschrieben werden. Optional wird die Übertragbarkeit dieses Verfahrens auf eine Pilotanlage der Membrana GmbH untersucht. Weiterhin soll die Entwicklung eines neuen Verfahrens schließlich die Frage beantworten, wie sich die Dauerhydrophilie und die Benetzbarkeit von PES MF-Membranen definieren und quantifizieren lässt.

Der Fokus der Untersuchungen zur Hydrophilisierung von Membranen in dieser Arbeit besteht in der Verwendung von kommerziellen PEG-basierten Triblockcopolymeren als makromolekulare Additive bei der Membranherstellung via VIPS / NIPS (System PES / NMP / Wasser). Diese makromolekularen Additive müssen einerseits mit den Gießlösungen kompatibel sein und sollen andererseits eine effektive Hydrophilisierung bei festerer Verankerung im Vergleich zu konventionellen Homopolymeren wie PVP bewirken. Alle Parameter des VIPS / NIPS Prozesses, einschließlich des Polymer-, Additiv- sowie Nicht-Lösungsmittelgehalts, der Expositionszeit in feuchter Luft und der Luftfeuchtigkeit, müssen untersucht werden, um simultan eine optimale Porenstruktur über den Membranquerschnitt bei gewünschter Trennporengröße einstellen zu können (analog MicroPES).

Wichtig ist die Wahl des richtigen Additivs. Die Pluronic wurden bereits als vielversprechende Additive in einigen Studien untersucht. Analog zum Einsatz von PVP ist hier ebenfalls ein Auswaschen zu befürchten. Neben einer Auswahl an Pluronic wird auch eine Auswahl von Tetronics, den Pluronic ähnliche Blockcopolymere mit Sternstruktur, als Additive bei der Membranherstellung untersucht. Von den Tetronics erhofft man sich aufgrund ihrer komplexeren Struktur eine noch bessere Stabilität in der Polymermatrix. Des

Weiteren werden auch Additive mit „reverser“ Blockfolge untersucht. Bei der „reversen“ Blockfolge ist die Folge der hydrophilen bzw. hydrophoben Blöcke vertauscht. Abb. 3-1 zeigt die allgemeine Struktur der Pluronics und Tetronics mit „normaler“ und „reverser“ Blockfolge.

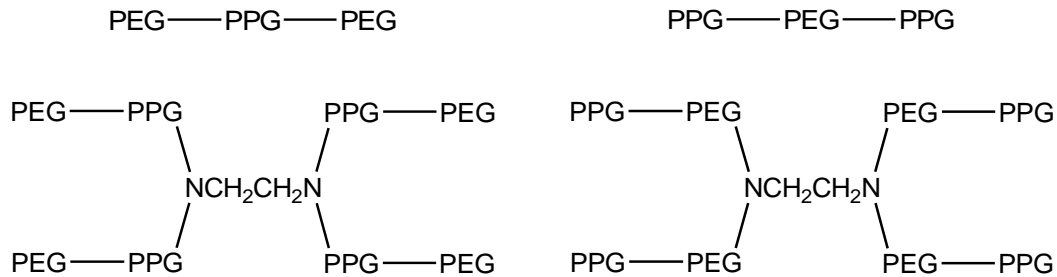


Abb. 3-1. Struktur der Pluronics und Tetronics mit „normaler“ (links) und „reverser“ Blockfolge (rechts).

Nach der Membranherstellung mit einem relativ großen Pool an Additiven, wird die Auswahl auf die potentiell besten bzw. effektivsten Additive begrenzt. Die Bewertung der Modifikationen orientiert sich vor allem an den Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften sowie der Permeabilität und Membranmorphologie. Zur Untersuchung der Dauerhydrophilie bzw. Stabilität der Modifikationen werden Belastungstests durchgeführt. Hierbei wird untersucht, ob die Membranen nach Extraktion in Ethanol / Wasser-Mischungen und nach Dampfsterilisation mit mehreren Zyklen, noch gute Benetzungseigenschaften und hohe Hydrophilie aufweisen. Die Zielmorphologie orientiert sich an der Struktur der MicroPES Membranen. Diese weisen eine leicht anisotrope Schwammstruktur mit den größten Poren an den Oberflächen und der Trennpore, also kleinsten Pore, im Inneren der Membran auf.

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Substanzen

4.1.1 Polyethersulfon

Das dieser Arbeit eingesetzte Basispolymer PES ist ein freundlicherweise von der BASF zur Verfügung gestelltes Muster des Produktes Ultrason E 6020 P. Polyethersulfone können durch Polysulfonierungen oder durch Polyether-Synthesen hergestellt werden [94]. PES enthält in der Hauptkette die für Polyarylenethersulfone typische Sulfongruppe ($-\text{SO}_2-$), in 1,4-Stellung verknüpfte Phenylenringe und eine Ethersauerstoffbrücke (vgl. Abb. 4-1). Durch die aromatischen Anteile weist dieses Polymer eine hohe thermische Stabilität, eine hohe Glasübergangstemperatur ($225\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufgrund der Sperrigkeit der Molekülkette sowie eine hohe oxidative und chemische Beständigkeit auf. Des Weiteren weist PES eine hohe Hydrolysebeständigkeit, selbst in siedenden Wasser oder überhitztem Dampf, auf. Daher können aus PES hergestellte Membranen auch viele Heißdampfsterilisationen durchlaufen, wobei sie ihre mechanischen Eigenschaften weitgehend behalten [95].

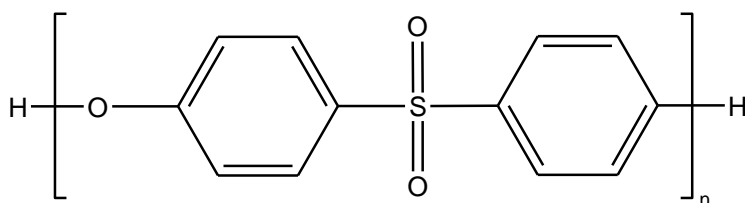


Abb. 4-1. Struktur von Polyethersulfon.

4.1.2 Pluronics

Pluronics, auch als Poloxamere bekannt, sind amphiphile Triblockcopolymere mit einem PPG-Block, umgeben von zwei PEG-Blöcken (vgl. Abb. 4-2). Bei „reversen“ Pluronics ist die Blockfolge vertauscht, so dass zwei PPG-Blöcke einen PEG-Block umgeben. Diese Substanzgruppe wurde in den 1950er Jahren von der BASF entwickelt und wird seitdem unter dem Markennamen Pluronic vertrieben [96]. Es handelt sich dabei um nichtionische Tenside, die als Dispergiermittel und Emulgatoren in der chemisch-technischen Industrie, aber auch in pharmazeutischen und biomedizinischen Anwendungen eingesetzt werden. Die hydrophilen PEG- sowie die hydrophoben PPG-Blöcke verleihen den Pluronics ihren amphiphilen Charakter. Nach der BASF-Nomenklatur unterscheidet man zwischen flüssigen (L), pastösen

(P) sowie festen (F) Pluronic [97] und den reversen (R) Typen. Die letzte Ziffer des Zahlencodes multipliziert mit dem Faktor 10 entspricht dem prozentualen Masseanteil der PEG-Einheiten des jeweiligen Pluronic. Die voranstehende(n) Ziffer(n) multipliziert mit dem Faktor 300 bzw. 100 bei reversen Pluronic entsprechen in etwa der Molmasse der PPG-Einheiten.

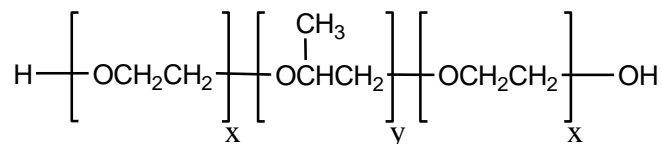


Abb. 4-2. Allgemeine Struktur der Pluronic; Bsp. Pluronic L64: $x = 13$, $y = 34$.

4.1.3 Tetronics

Die ebenfalls von der BASF entwickelten Tetronics, auch bekannt als Poloxamine, sind den Pluronic sehr ähnlich. Im Gegensatz zum linearen Aufbau der Pluronic, weisen die Tetronics eine Sternstruktur mit vier PEG-PPG-Ketten ausgehend von einer Ethylendiamin-Gruppe auf (vgl. Abb. 4-3). Anders als bei den Pluronic gibt die Nomenklatur der Tetronics keine Information über den physikalischen Zustand. Es können aber auch „reverse“ (R) Strukturen vorliegen. Der PEG-Gehalt wird analog zu den Pluronic durch die letzte Ziffer des Zahlencodes multipliziert mit dem Faktor 10 wiedergegeben. Die voranstehenden Ziffern multipliziert mit dem Faktor 47 geben in etwa die Molmasse der PPG-Einheiten wieder.

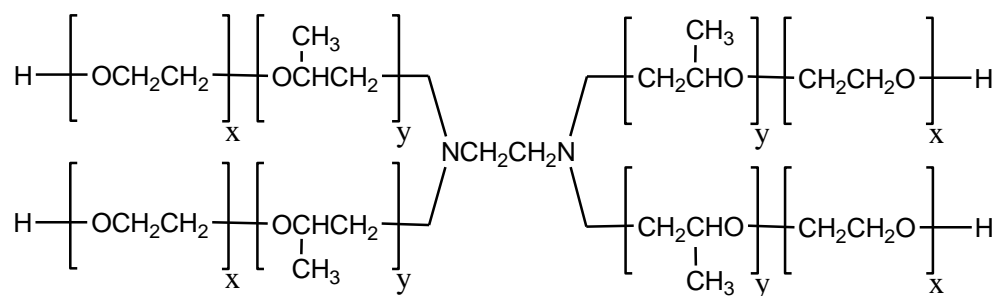


Abb. 4-3. Allgemeine Struktur der Tetronics; Bsp. Tetronic 901: $x = 3$, $y = 18$.

Die folgende Tab. 4-1 zeigt die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Additive.

Tab. 4-1. Eigenschaften der verwendeten Additive.

Pluronic	M [g/ mol]	PEG- Einheit- en	PPG- Einheit- en	Wolkungs- punkt (1% in H ₂ O) [°C]	Viskosi- tät (25 °C) [mPa*s]	Oberflächen- spannung (0.1% in H ₂ O; 25 °C) [dyn/cm]	HLB *	Löslich- keit in H ₂ O (25 °C)	Benetzungszeit [s] (Draves wetting time)		Kompatibili- tät zum Polymer- Lösungs- System
									1.0%	0.1%	
Plu L61	2000	5	31	24	325	unlöslich	1-7	unlöslich	unlöslich	unlöslich	+
Plu L64	2900	26	30	58	850	43	12-18	>10%	35	>360	+
Plu L81	2750	6	43	14-18	475	unlöslich	1-7	unlöslich	unlöslich	unlöslich	-
Plu L92	3650	17	50	26	700	36	1-7	>1%	1	15	+
Plu L101	3500	8	54	15	800	unlöslich	1-7	unlöslich	unlöslich	unlöslich	-
Plu P103	4950	34	60	86	1800	34	7-12	>10%	2	17	+
Plu P123	5750	39	69	90	350 (60 °C)	34	7-12	>10%	16	35	+
Plu 17R4	2650	24	27	46	600	34	7-12	>10%	>360	>360	+
Plu 25R2	3100	14	43	29	680	38	1-7	>1%	6	38	+
Plu 31R1	3250	7	50	25	660	34	1-7	>1%	1	12	-
Tet 901	4700	11	73	20	700	36	1-7	unlöslich	n.d.	21	-
Tet 904	6700	61	69	74	320 (60 °C)	35	12-18	>10%	n.d.	88	+
Tet 90R4	6900	63	71	43	3870	43	1-7	>10%	n.d.	40	+
Tet 150R1	8000	18	124	20	1840	unlöslich	1-7	unlöslich	unlöslich	unlöslich	-

* HLB = hydrophilic-lipophilic-balance

4.2 Nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation (NIPS)

4.2.1 Membranherstellung

Die Membranherstellung in dieser Arbeit erfolgte mittels des NIPS-Prozesses mit einem vorgeschalteten VIPS-Prozess. Dazu wurde zunächst die jeweilige Gießlösung im mit Stopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben (Schliff) angesetzt, wobei zuerst das Basispolymer PES sowie das Additiv vorlegt wurden. Anschließend wurden die gewünschten Mengen des Nicht-Lösungsmittels Triethylenglykol (TEG) und zuletzt des Lösungsmittels N-Methylpyrrolidon (NMP) hinzugefügt. Die Ansätze wurden bis zum vollständigen Lösen der Feststoffe auf einer Magnetrührplatte gerührt. Je nach Löslichkeit des Additivs und des Feststoffgehalts musste auch unter Heizen (40° C) ein bis zwei Tage gerührt werden. Zur anschließenden Membranherstellung müssen die Lösungen stehen gelassen werden, damit störende Luftbläschen verschwinden.

Zur Herstellung der Membranen wurde eine in der Arbeitsgruppe entwickelte und durch die Werkstatt der Universität gebaute Filmziehmaschine (vgl. Abb. 4-4), die über ein Computerprogramm gesteuert wird, verwendet. Mittels dieser Maschine kann ein Film einer Polymerlösung auf einer Glasplatte ausgezogen und dieser anschließend in einem Fällbad ausgefällt werden. Zum Ausziehen der Polymerlösung wird eine Rakel (200 μm Spalt) auf der Maschine fest montiert. Die Rakel muss beim Filmziehen einen festen Kontakt zur Glasplatte haben, um eine einheitliche Höhe des Films zu gewährleisten. Während des gesamten Vorgangs wird die Glasplatte durch einen beweglichen Schlitten maschinell bewegt. Einstellbare Parameter sind die Filmziehgeschwindigkeit und der Berührungswinkel des Films zum Fällbad. Der Berührungswinkel ist notwendig, um einen gleichmäßigen Kontakt über die Länge des Films zum Fällbad zu ermöglichen. Für die Membranpräparationen wurde der Berührungswinkel standardmäßig auf 5° und die Filmziehgeschwindigkeit auf die 30 mm / s eingestellt, um ein „Abreißen“ des relativ viskosen Polymerfilms auf der Glasplatte zu verhindern.



Abb. 4-4. Computergestützte Membranzieh-Maschine.

Vor Beginn der Herstellung wurden Glasplatte und Rakel mit Aceton gereinigt. Danach wurde das vordere Ende der Glasplatte direkt unter die Rakel gefahren. Die Polymerlösung wurde nun auf die Rakel gegossen, wobei Luftbläschen in der Lösung vermieden werden mussten. Anschließend musste schnellstmöglich der Film gezogen werden. Zur Anwendung des VIPS-Prozesses wird der entstandene Film sofort für eine definierte Verweilzeit (Expositionszeit) feuchter Luft mittels eines Klimakastens („humid-box“), der zwischen Rakel und Fällbad auf die Maschine gesetzt wird, ausgesetzt. Die gewünschte

Luftfeuchtigkeit (60 – 100 %) wurde mittels eines Dampfluftbefeuchters (DC 3000, Typ 222, Nordmann Engineering, MuttENZ / Schweiz) eingestellt. Dabei steuerte ein Feuchte-Controller einen Leistungssteller an, um die Leistung des Dampfluftbefeuchters auf die entsprechende Feuchte abzustimmen. Abweichungen in der Luftfeuchtigkeit waren mit ± 3 % RH relativ niedrig. Die Glasplatte wurde nach dem Filmziehen für die Dauer der gewünschten Expositionszeit unter dem Klimakasten angehalten, wobei der VIPS-Prozess stattfand. Für den anschließenden NIPS-Prozess wurde der Film automatisch ins Fällbad (VE-Wasser) geschoben, wobei der Film nun mit der maximalen Geschwindigkeit von 80 mm / s bewegt wurde. Zur vollständigen Ausfällung musste der Film für mindestens 30 min im Fällbad verweilen. Danach wurde der ausgefällte Film bzw. die hergestellte Membran unter fließendem Wasser gewaschen und von der Glasplatte gelöst. Anschließend wurde die Membran für 30 min bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Zur weiteren Trocknung wurde die Membran zwischen Filterpapiere gelegt.

4.2.2 Variationen und Parameter

Es wurde zunächst ein relativ großer Pool an verschiedenen Additiven, d.h. Pluronic vs. Tetronics und „normale“ vs. „reverse“ Blockfolgen, untersucht, um das effektivste Additiv für die hydrophile Modifikation von PES-Membranen auf der Basis von amphiphilen PEG-basierten Blockcopolymeren zu finden.

4.2.2.1 Pluronic und Tetronics mit „normaler“ Blockfolge als Additive

Für die ersten Versuche wurde die Luftfeuchtigkeit auf 100 % festgelegt, also mit maximal gesättigtem Dampf, da dies die am besten zu reproduzierende Einstellung war und damit Porengrößen im gewünschten Bereich von ca. 0,2 μm erreicht werden konnten. Zunächst wurden die Einflüsse von Additiv-Gehalt (1 – 5 %) und Expositionszeit (1 – 5 min) untersucht. Zum Vergleich wurden auch unmodifizierte Membranen hergestellt. Tab. 4-2 zeigt die Herstellungsbedingungen der durchgeführten Variationen.

Tab. 4-2. Herstellungsbedingungen mit Pluronic und Tetronics mit „normaler“ Blockfolge.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Viskosität [Pa·s]	Lösungs- alter [Tage]	Temperatur [°C]	Expositions- zeit [min]
	PES	NMP	TEG	Additiv				
Standard t1	10	30	60		1,61	~90	22,5	1
Standard t3	10	30	60		1,61	~135	20,8	3
Standard t5	10	30	60		1,61	~135	21,0	5
A1(Plu L61)t3	10	30	59	1(Plu L61)	0,99	5	18,2	3
A1(Plu L64)t3	10	30	59	1(Plu L64)	1,64			3
A5(Plu L64)t1	10	30	55	5(Plu L64)	1,79	~90	22,5	1
A5(Plu L64)t2	10	30	55	5(Plu L64)	1,79	~90	22,7	2
A5(Plu L64)t3	10	30	55	5(Plu L64)	1,79	~90	21,5	3
A5(Plu L64)t5	10	30	55	5(Plu L64)	1,79	~90	21,5	5
A1(Plu L81)t3	10	30	59	1(Plu L81)	1,64	32	19,2	3
A1(Plu L92)t3	10	30	59	1(Plu L92)	1,64	5	18,5	3
A1(Plu L101)t3	10	30	59	1(Plu L101)	1,68			3
A5(Plu L101)t3	10	30	55	5(Plu L101)	1,11	7	22,0	3
A1(Plu P103)t3	10	30	59	1(Plu P103)	1,62			3
A5(Plu P103)t3	10	30	55	5(Plu P103)	1,21	7	21,6	3
A1(Plu P123)t3	10	30	59	1(Plu P123)	1,13	4	20,2	3
A1(Tet 901)t2,5	10	30	59	1(Tet 901)	0,62	48	20,7	2,5
A1(Tet 901)t3	10	30	59	1(Tet 901)	0,62	7	22,6	3
A1(Tet 901)t3,5	10	30	59	1(Tet 901)	0,62	49	20,8	3,5
A3(Tet 901)t3	10	30	57	3(Tet 901)	1,88	39	23,6	3
A5(Tet 901)t3	10	30	55	5(Tet 901)	1,93	~170	22,9	3
A1(Tet 904)t3	10	30	59	1(Tet 904)	1,72	2	20,3	3
A5(Tet 904)t1	10	30	55	5(Tet 904)	1,40	6	22,0	1
A5(Tet 904)t2	10	30	55	5(Tet 904)	1,40	6	22,0	2
A5(Tet 904)t3	10	30	55	5(Tet 904)	1,40	6	22,0	3
A5(Tet 904)t4	10	30	55	5(Tet 904)	1,40	7	21,7	4
A5(Tet 904)t5	10	30	55	5(Tet 904)	1,40	6	22,0	5

4.2.2.2 Pluronic und Tetronics mit „reverser“ Blockfolge als Additive

Um den Einfluss der Blockfolge der hydrophilen und hydrophoben Blöcke zu untersuchen, wurden einige Membranen mit „reversen“ Pluronic bzw. „reversen“ Tetronics hergestellt.

Analog wie bei den „normalen“ Additiven wurden die Einflüsse von Additiv-Gehalt und Expositionszeit untersucht. Des Weiteren wurde bei vereinzelt Proben die Luftfeuchtigkeit bei der Herstellung variiert. Die folgende Tab. 4-3 zeigt die Parameter bei der Herstellung.

Tab. 4-3. Herstellungsbedingungen mit Pluronic und Tetronics mit „reverser“ Blockfolge.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Visko- sität [Pa·s]	Lösungs- alter [Tage]	rel. Luft- feuchtig- keit [%]	Tempe- ratur [°C]	Exposi- tionszeit [min]
	PES	NMP	TEG	Additiv					
A1(Plu 17R4)t3	10	30	59	1(Plu 17R4)	1,66		100		3
A5(Plu 17R4)t3	10	30	55	5(Plu 17R4)	1,79	~135	100	21,1	3
A1(Plu 25R2)t3	10	30	59	1(Plu 25R2)	1,04	2	100	20,3	3
A1(Plu 31R1)t3	10	30	59	1(Plu 31R1)	1,07	7	100	21,5	3
A5(Plu 31R1)t3	10	30	55	5(Plu 31R1)	1,39	7	100	22,4	3
A1(Tet 90R4)t3	10	30	59	1(Tet 90R4)	1,39	7	100	20,4	3
A1(Tet 90R4)t3h60	10	30	59	1(Tet 90R4)	1,39	164	60	21,3	3
A1(Tet 90R4)t3h80	10	30	59	1(Tet 90R4)	1,39	162	80	22,6	3
A3(Tet 90R4)t3	10	30	57	3(Tet 90R4)	2,00	10	100	20,3	3
A5(Tet 90R4)t0,5	10	30	55	5(Plu 90R4)	1,66	62	100	21,2	0,5
A5(Tet 90R4)t3	10	30	55	5(Tet90R4)	1,66	3	100	21,5	3
A1(Tet 150R1)t3	10	30	59	1(Tet 150R1)	1,31	4	100	20,0	3

4.2.2.3 Optimierung der Benetzungseigenschaften mit Tetronic 90R4

Hinsichtlich der Benetzungseigenschaften konnte mit Tetronic 90R4 eine effektive Modifizierung erreicht werden. Eine Versuchsreihe unter systematischer Variation von Additiv-Gehalt, Expositionszeit und Luftfeuchtigkeit sollte die Herstellungsbedingungen (vgl. Tab. 4-4) in Bezug auf Benetzungseigenschaften und Hydrophilie optimieren.

Tab. 4-4. Herstellungsbedingungen der Optimierung mit Tetronic 90R4.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Visko- sität [Pa·s]	Lösungs- alter [Tage]	rel. Luft- feuchtigkeit [%]	Tempe- ratur [°C]	Exposi- tions- zeit [s]
	PES	NMP	TEG	Tet 90R4					
A1(Tet 90R4)t3h80	10	30	59	1	1,39	5	80	22,7	180
A2,33(Tet 90R4)t3h80	10	30	57,67	2,33	1,52	5	80	22,5	180
A3,67(Tet 90R4)t3h80	10	30	56,33	3,67	1,71	5	80	22,5	180
A5(Tet 90R4)t3h80	10	30	55	5	1,66	3	80	23,1	180
A5(Tet 90R4)t0,5h80	10	30	55	5	1,66	3	80	21,9	30
A5(Tet 90R4)t1,33h80	10	30	55	5	1,66	3	80	23,5	80
A5(Tet 90R4)t2,17h80	10	30	55	5	1,66	3	80	23,3	130
A5(Tet 90R4)t3h60	10	30	55	5	1,66	3	60	21,9	180
A5(Tet 90R4)t3h70	10	30	55	5	1,66	4	70	22,0	180
A5(Tet 90R4)t3h90	10	30	55	5	1,66	4	90	22,9	180
A5(Tet 90R4)t3	10	30	55	5	1,66	3	100	21,5	180

4.2.3 Membranen in Richtung MicroPES-analoger Rezepturen

Nach Finden des effektivsten bzw. „besten“ Additivs Tetronic 90R4 und der Untersuchung der wichtigsten Parameter bei der Membranherstellung, sollten nun Rezepturen analog zur kommerziellen Membran MicroPES 2F entwickelt werden. Ausgehend von den bisher untersuchten Polymer-Lösungs-Systemen, musste nun zum einen der Polymergehalt der Gießlösungen drastisch erhöht werden, zum anderen aber dagegen der Nicht-Lösungsmittelgehalt auf ein Minimum reduziert werden. Um einen Überblick über die Machbarkeit der Übertragung auf eine Pilotanlage zu gewinnen, wurde zunächst versucht die MicroPES-Rezeptur mit NMP als Lösungsmittel, anstelle des Lösungsmittelsystems Butyrolacton / Caprolactam, und ohne sulfoniertem PES zu reproduzieren. Des Weiteren ist die Umsetzung erschwert, da die MicroPES Membran bei der technischen Herstellung bei 60 °C verarbeitet wird. Im Labor kann die Membran im Normalfall nur bei Raumtemperatur möglich. Es wurde zwar versucht mit vorgeheizter Rakel und Glasplatte (40 °C) Membranen zu ziehen, doch diese Methode ist unpraktisch und schlecht zu reproduzieren. Weiterhin

wurde mit erhöhten Temperaturen (40 °C) im Fällbad sowie im Klimakasten und variiertem Rakelspalt experimentiert. Tab. 4-5 zeigt die Bedingungen der interessantesten Modifikationen mit Tet 90R4.

Übersicht über die Membran-Rezepturen:

- **Micro PES 2F-Rezeptur:**
PES/SPES/Butyrolacton/Caprolactam/Glycerin/PVP/H₂O
15,22/1,30/ 32,9 / 32,99 / 4,21 /12,50/0,79
- **Micro PES 2F-analoge Rezeptur mit NMP / PVP:**
PES / NMP /Glycerin/PVP
16,65/66,51/ 4,24 /12,60
- **Bisherige Standard-Rezeptur**
PES/NMP/TEG/Additiv
10 / 30 / 55 / 5

Tab. 4-5. Herstellungsbedingungen MicroPES-analoger Rezepturen.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Visko- sität [Pa*s]	rel. Luft- feuchtig- keit [%]	T (Klima- kasten) [°C]	T (Fällbad) [°C]	Film- dicke [µm]	Exposi- tions- zeit [min]
	PES	TEG	NMP	Tet 90R4						
Tet 90R4 (002)	13,33	8,33	58,33	20	3,37	80	40,0	RT	200	3
Tet 90R4 (006)	13,64	13,64	54,55	18,18	3,48	100	19,6	RT	150	1
Tet 90R4 (007)	13,64	13,64	54,55	18,18	3,48	80	19,6	RT	150	3
Tet 90R4 (009)	13,64	13,64	54,55	18,18	3,48	100		40,0	150	2
Tet 90R4 (011)	16	15	54	15	5,67	100		40,0	150	0,167
Tet 90R4 (012)	16	15	54	15	5,67	100		40,0	150	0,5
Tet 90R4 (013)	16	15	54	15	5,67	100		40,0	150	1,5
Tet 90R4 (014)	16	15	54	15	5,67	80	18,9	40,0	150	3
Tet 90R4 (015)	16	15	54	15	5,67	100	21,1	40,0	200	0,167
Tet 90R4 (016)	16	15	54	15	5,67	100	21,0	40,0	200	0,333
Tet 90R4 (017)	16	15	54	15	5,67	100	21,0	40,0	200	0,5
Tet 90R4 (018)	16	15	54	15	5,67	100	21,0	40,0	200	1

4.2.4 Phasendiagramme ausgewählter Systeme

Für die Pluronic L64 und 17R4 sowie für die Tetronics 904 und 90R4 wurden Phasendiagramme bestimmt. Dazu wurden Gießlösungen unterschiedlicher Polymerkonzentrationen so lange gegen Wasser titriert (10 μ L / 10 min) bis eine dauerhafte Trübung zu beobachten war. Dabei blieben die Mischungsverhältnisse von NMP und TEG untereinander gleich. Tab. 4-6 zeigt die Ausgangszusammensetzungen dieser Systeme. Zusätzlich wurden auch Systeme ohne TEG untersucht und ein System mit TEG als Additiv bzw. vorliegend in Additivkonzentration (Tab. 4-7).

Tab. 4-6. Systeme mit 5 % Additiv und ~55 % TEG.

Versuch	PES [%]	Add. [%]	PES + Add. [%]	NMP [%]	TEG [%]	NMP + TEG [%]
1	8,00	5,00	13,00	30,71	56,29	87,00
2	10,00	5,00	15,00	30,00	55,00	85,00
3	12,00	5,00	17,00	29,29	53,71	83,00
4	14,00	5,00	19,00	28,59	52,41	81,00

Tab. 4-7. Systeme mit 5 % Additiv ohne TEG bzw. TEG als Additiv.

Versuch	PES [%]	Add. [%]	PES + Add. [%]	NMP [%]
1	8,00	5,00	13,00	87,00
2	10,00	5,00	15,00	85,00
3	12,00	5,00	17,00	83,00
4	14,00	5,00	19,00	81,00

4.2.5 Rheologische Untersuchung der Gießlösungen

Die Viskosität der Gießlösungen ist ein wichtiger Faktor bei der Membranherstellung, da sie großen Einfluss auf die Stoffaustauschgeschwindigkeiten bei der Phasenseparation und damit auf die Fällungskinetik bzw. die sich bildenden Membranstrukturen hat.

Die dynamische Viskosität η lässt sich im einfachsten Fall durch das Newtonsche Gesetz (4-1), also durch das Verhältnis der Scherspannung τ zur Scherrate $\dot{\gamma}$ (4-2), definieren [98]. Die Scherrate $\dot{\gamma}$ entspricht der Änderung der Fließgeschwindigkeit v der Flüssigkeit mit dem Abstand y senkrecht zur Fließrichtung.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4-1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (4-2)$$

Die zur Membranherstellung verwendeten Gießlösungen wurden mittels eines Rheometers (Physica MCR 301, Anton Paar) rheologisch untersucht. Dabei wurde eine Kegel-Platte-Geometrie eingesetzt. Es wurde im Rotationsmodus unter Variation der Scherrate (0,1 – 100 / s) bei 20 °C gemessen. Für ausgewählte Proben wurde die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur (20 – 40 °C) bei einer Scherrate von 50 / s bestimmt.

4.3 Membrancharakterisierung

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sollen Informationen über die Geometrie bzw. Morphologie der Membranen liefern, d.h. über die Oberfläche und die innere Porenstruktur. Ebenso können Porengrößen abgeschätzt werden. Diese Methode bietet eine große Schärfentiefe, die bis zu 400 mal größer als die eines Lichtmikroskops sein kann, d.h. es kann auf eine relativ dicke Schicht der Probe gleichzeitig scharf gestellt werden [99]. Des Weiteren ist die Auflösung höher als beim Lichtmikroskop. Der Vergrößerungsbereich liegt zwischen 10x und 100000x.

Mittels der Rasterelektronenmikroskopie wurden die Oberflächen sowie die Querschnitte ausgewählter Proben untersucht. Die Proben wurden zunächst in flüssigen Stickstoff getaucht und gebrochen, um saubere Schnittkanten für die Aufnahmen im Querschnitt zu erhalten. Diese Schnitte und die Oberflächen wurden vor den Aufnahmen mit einer Gold/Palladium-Schicht mittels eines K 550 sputter coater (Emitech, UK) besputtert. Die Aufnahmen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Quanta 400 FEG (FEI) environmental scanning electron microscope (ESEM) durchgeführt.

4.3.2 Wasserfluss bzw. Permeabilität

Die Permeabilitätsmessungen wurden unter Verwendung eines Dead-End-Rührzellen-Filtersystems (Amicon-Zelle, Modell 8010, Millipore Corp) durchgeführt. Für die Messung wurde ein kreisförmigen Probe der Membran mit einem Durchmesser von 25 mm wurde mit Wasser benetzt und in die Zelle eingebaut. Der zur Messung nötige Differenzdruck wurde durch Stickstoff aus der Gasflasche gewährleistet. Bei einer angelegten Druckdifferenz von 0,2 bar wurde die Menge an Permeat für eine Zeit von einer Minute durch Differenzwägung bestimmt. Für jede Membran wurde mit drei parallelen Proben jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Bei den asymmetrischen Membranen wurden Kompaktierungseffekte beobachtet, so dass bei den Messungen ein konstanter Fluss abgewartet wurde, der sich bei erhöhtem Druck (2-3 bar) nach etwa 20 min einstellt. Durch die Kompaktierung wird die Stützstruktur der Membran zusammengedrückt, wodurch die Membran dünner wird und der Fluss abnimmt. Dieser Effekt sollte bei MF-Membranen nur in geringem Maße auftreten und ist vor allem bei UF-Membranen zu beobachten. Die Permeabilität J_p wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung berechnet:

$$J_p = \frac{V}{A \cdot t \cdot p} \quad (4-3)$$

mit J_p : Permeabilität, V : Volumen Permeat, A : Membranfläche, t : Zeit, p : transmembraner Druck.

4.3.3 Permporometrie

Mittels der Methode der Permporometrie wurden die Porengrößenverteilungen ausgewählter Membranen bestimmt. In Abhängigkeit vom angelegten Gasdruck wird der Gasfluss durch die Membran gemessen. Zunächst wird die trockene Membran in die Probenkammer eingebaut und die Trockenkurve (vgl. Abb. 4-5) bestimmt. Anschließend wird die Probe ausgebaut, mit der benetzenden Flüssigkeit Galwick (Hexafluorpropen) getränkt und wieder eingebaut. Es wird wie zuvor der Gasfluss in Abhängigkeit vom angelegten Gasdruck gemessen und damit die Nasskurve (vgl. Abb. 4-5) bestimmt. Aus dem Vergleich von Trocken- und Nasskurve wird die Porengrößenverteilung mittels der Gerätesoftware basierend auf dem Modell der Laplace-Gleichung (4-4) berechnet.

$$D = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (4-4)$$

mit D : Porengröße, σ : Oberflächenspannung, θ : Kontaktwinkel, p : Entnetzungsdruck.

Bei Verwendung der benetzenden Flüssigkeit Galwick wird von einer vollständigen Benetzung der Membran ausgegangen, d.h. es wird ein Kontaktwinkel von 0 angenommen, womit $\cos \theta$ gegen 1 geht. Die Gleichung 4-4 lässt sich somit vereinfachen zu:

$$D = \frac{4 \cdot \sigma}{p} \quad (4-5)$$

Bis zum Erreichen des Blaspunktes (Bubble Point), welcher der größten Membranpore entspricht, wird bei Messung mit benetzter Membran kein Gasfluss registriert. Der Blaspunkt entspricht dem gemessenen Druck beim ersten registrierten Gasfluss. Bei vollständiger Entnetzung der Membran entspricht die gemessene Nass- wieder der Trockenkurve. Der Druck beim Erreichen der Trockenkurve entspricht der kleinsten Membranpore. Die mittlere Porengröße entspricht dem Druck bei welchem sich die Nasskurve mit der halbierten Trockenkurve schneidet.

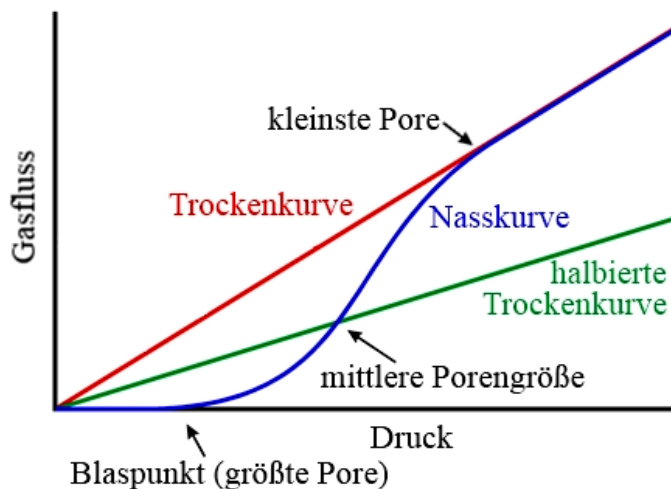


Abb. 4-5 Trocken- und Nasskurve [100].

Die Messungen wurden mit dem Permporometer CFP-34RTG8A-X-6-LA (Porous Materials, Inc., PMI) durchgeführt.

4.3.3.1 Permporometrie mit Wasser

Um weitere Aussagen über die Hydrophilie der Membranen machen zu können wurden für interessante Proben zusätzlich permporometrische Untersuchungen mit Wasser als benetzender Flüssigkeit durchgeführt. Um eine möglichst vollständige Benetzung der

Membranporen zu gewährleisten, wurden die Membranen zunächst mit Isopropanol benetzt, um dieses dann mittels einer Verdünnungsreihe des Alkohols in Wasser schließlich vollständig durch Wasser auszutauschen. Im Vergleich zu den Bestimmungen mit Galwick wird bei Wasser eine größere Druckdifferenz benötigt, um die benetzten Poren wieder frei zu blasen. Aus dem Vergleich der mittleren Porengrößen der permoporometrischen Messungen mit Galwick bzw. mit Wasser lässt sich eine Aussage über die Hydrophilie machen. Die Porengrößenverteilungen der hydrophilsten Membranen in Wasser sollten die geringsten Abweichungen von den Messungen in Galwick haben. Die Hydrophile kann durch folgendes Verhältnis angegeben werden:

$$\% \text{ Hydrophilie} = \frac{\text{MFPD}_{\text{Galwick}}}{\text{MFPD}_{\text{Wasser}}} \cdot 100 \% \quad (4-6)$$

mit MFPD: Mittelfluss-Porendurchmesser.

Bei Werten unter 20 % ist die Membran als hydrophob, bei Werten über 40 % als hydrophil einzustufen [101]. Dazwischen gilt sie als mäßig hydrophil.

4.3.3.2 „Interner“ Kontaktwinkel

Bei der Bestimmung des „internen“ Kontaktwinkels geht man nach der permoporometrischen Bestimmung der Porengrößenverteilung noch einen Schritt weiter und vergleicht die mittleren Porendurchmesser aus den Messungen in Wasser bzw. Galwick. Genauer gesagt, vergleicht man die Mittelfluss-Porendrucke, die zur Entnetzung der Membranen benötigt werden, da die mittleren Porengrößen aus ihnen ermittelt werden. Das Verfahren entspricht einer von Arkema Inc. [101] entwickelten Methode, bei welcher allerdings die jeweils größte Membranpore entsprechend des Blaspunktes verglichen wird. Zur Ermittlung des „internen“ Kontaktwinkels werden in dieser Arbeit die Mittelfluss-Porendrucke verglichen, da sie exakter zu bestimmen sind als der Blaspunkt-Druck. Des Weiteren haben in der Membran auftretende Fehlstellen einen starken Einfluss auf die Bestimmung des Blaspunktes, da diese zu einem niedrigeren Druck führen würden als bei der größten Membranpore und man eine zu große Pore messen würde.

Bei der Messung mit Galwick geht man aufgrund dessen niedriger Oberflächenspannung von 16 dyn / cm davon aus, dass die Membranporen vollständig benetzt sind und somit ein Kontaktwinkel von 0° vorliegt. Im Fall der Messung mit Wasser liegt eine relativ hohe

Oberflächenspannung mit 72 dyn / cm vor, wobei nur bei sehr hydrophilen Membranen ein Kontaktwinkel von 0° zu erwarten ist. Dieser im Normalfall von 0° verschiedene Kontaktwinkel wird „interner“ Kontaktwinkel (ICA) genannt [101] und lässt sich durch Modifikation der Laplace-Gleichung (4-7) berechnen:

$$D = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (4-7)$$

mit D : wirkliche Porengröße (Messung mit Galwick), σ : Oberflächenspannung Wasser, θ : Kontaktwinkel, p : Entnetzungsdruck Wasser.

Durch Umformen erhält man den Kosinus des Kontaktwinkels:

$$\cos \theta = \frac{p \cdot D}{4 \cdot \sigma} \quad (4-8)$$

Nach weiterer Umformung lässt sich der ICA wie folgt berechnen:

$$ICA = \theta = \arccos \frac{p \cdot D}{4 \cdot \sigma} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (4-9)$$

4.3.4 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkel wurden mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus (Dataphysics) bestimmt. Dies geschah mit zwei verschiedenen Methoden:

Sessile drop-Methode

Ein Probenstreifen wurde auf dem Probenteller fixiert und mit einem Wassertropfen (5 µL) aus einer Spritze benetzt. Der Kontaktwinkel zwischen dem Wassertropfen und der Membranoberfläche wurde mit einem Computerprogramm aufgenommen und berechnet. Es wurden pro Membran neun Messwerte aufgenommen und gemittelt.

Captive bubble-Methode

Ein Probenstreifen wurde mit der selektiven Oberfläche nach unten gerichtet in einen Behälter mit Wasser getaucht und an einer Glasplatte fixiert. Aus einer Spritze wurde eine Luftblase

auf die Membran gegeben. Der Kontaktwinkel zwischen der Membran und der Luftblase wurde durch ein Computerprogramm aufgenommen und berechnet. Es wurden neun Messpunkte pro Membran aufgenommen und gemittelt.

4.3.5 Benetzungstest

Die Benetzungszeit der Membranen wurde mit Hilfe der sessile drop-Methode bestimmt. Es wurde die Zeit aufgenommen, die ein Wassertropfen benötigt um vollständig in die Membran einzudringen.

4.3.6 NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanz-Spektroskopie beruht auf der Resonanz-Wechselwirkung zwischen Radiowellen und bestimmten Atomkernen der zu untersuchenden Substanz, die sich in einem sehr starken äußeren, homogenen Magnetfeld befindet. Die Grundlage der Messungen ist die Präzessionsbewegung, die Atomkerne mit Drehimpuls und magnetischen Moment in einem äußeren Magnetfeld um die Richtung des Magnetfeldes mit einer bestimmten Frequenz, der Larmor-Frequenz, ausführen. Die Einstellung des Spins ist dabei nur in bestimmten Richtungen möglich (Richtungsquantelung), wobei die Anzahl der energetischen Einstellungsmöglichkeiten durch die Kernspin-Quantenzahl bestimmt ist. Diese beträgt bei den meisten interessanten Isotopen $1/2$, $3/2$, $5/2$ oder $7/2$. Übergänge zwischen diesen Energieniveaus sind nur möglich, wenn sich dabei die Quantenzahl um eine Einheit ändert, also z.B. „der Spin umklappt“ von $+1/2$ (paralleler Spin) zu $-1/2$ (antiparalleler Spin). Üblicherweise untersucht man mit der NMR-Spektroskopie Lage, Zahl u. Bindungsart von organisch gebundenen Protonen, weil ^1H sowohl eine hohe natürliche Häufigkeit von 99,9% als auch ein großes magnetisches Moment aufweist.

Proben der zu untersuchenden Membranen (ca. 10 mg) wurden in deuteriertem DMSO (1 mL) gelöst und anschließend mittels eines NMR-Spektrometers (Bruker DMX 300 MHz NMR) vermessen. Aus dem Vergleich der Flächen unter den signifikanten Signalen für PES und Pluronic bzw. Tetronic wurde der Gehalt dieser Substanzen in den Membranen bestimmt. Abb. 4-6 zeigt das H-NMR Spektrum einer mit Plu L64 modifizierten Membranprobe. Die signifikanten Signale für PES liegen bei 7,2 und 8,0 ppm, sowie bei 1,0 ppm für Plu L64. Bei 2,5 ppm liegt das Signal von DMSO. Die anderen Signale zwischen 3,6 und 3,2 ppm sind

Überlagerungen von Signalen des PES und des Pluronic. Sie können deshalb nicht zur Analyse herangezogen werden.

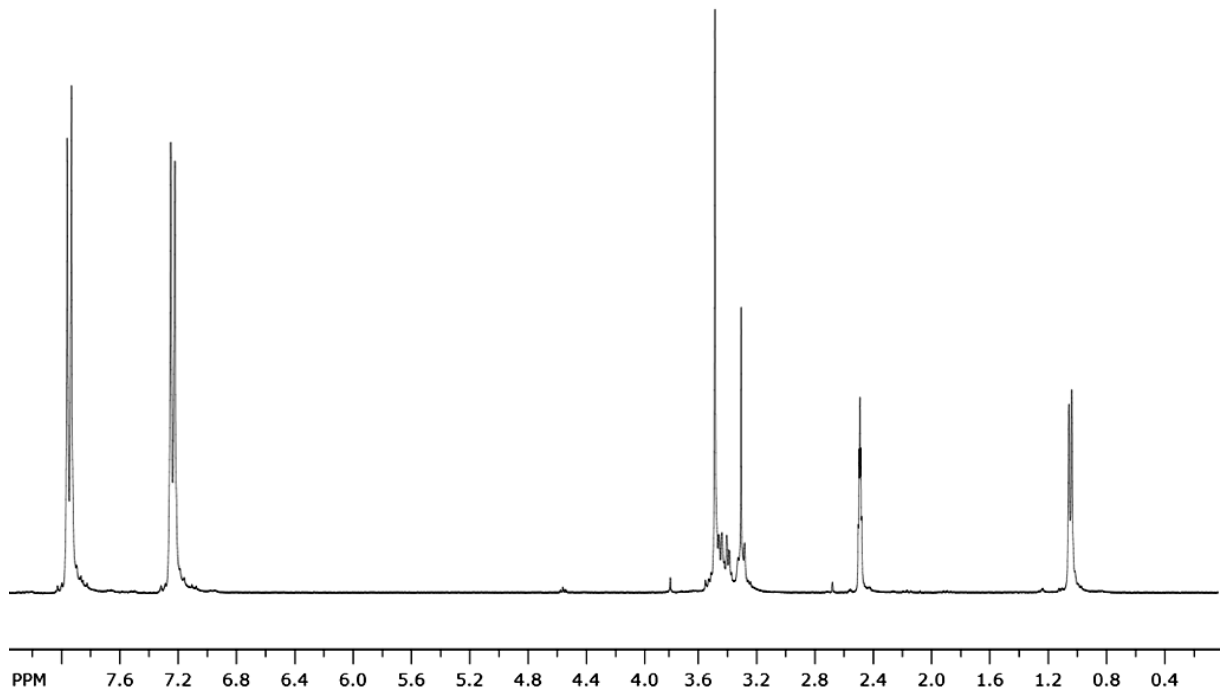


Abb. 4-6 ^1H -NMR Spektrum einer mit Plu L64 modifizierten Membranprobe.

4.3.7 Diffusionsfluss nach Benetzung

Um den Diffusionsfluss nach Benetzung zu bestimmen, wurden ausgewählte Membranen zur vollständigen Benetzung zunächst mit Isopropanol (IPA) benetzt, welches dann durch Wasser ausgetauscht wurde (vgl. 4.3.3.1). Die Membranen wurden nun mit Stickstoff als Prüfgas vorsichtig in Schritten von 100 mbar beaufschlagt. Anschließend wurde der transmembrane Gasfluss bestimmt. Solange diffusiver Fluss vorliegt, steigt der messbare Fluss nur schwach an. Wird dieser Anstieg plötzlich stärker, so liegt auch konvektiver Fluss vor, wobei mindestens die größte Pore freigeblasen sein muss, d.h. der Blaspunkt-Druck ist erreicht und es ist optisch die Bildung einer Blasenketten zu erkennen.

Die Messungen wurden an einer Prüfapparatur im Physiklabor der Membrana GmbH durchgeführt, wobei nur Flüsse bis 2 mL / min gemessen werden konnten. Deshalb wurden auch Messungen mittels PMI im Modus Gaspermeation durchgeführt, da hier höhere Flüsse messbar sind.

4.3.8 Stresstest ausgewählter Membranen

Für die hydrophilsten und am besten benetzbaren Membranen sowie für die Referenzmembran MicroPES wurden Stresstests durchgeführt, welche die Stabilität des Additivs in der Polymermatrix überprüfen sollten.

4.3.8.1 Dampfsterilisation

Die ausgewählten Membranproben wurden mittels eines Dampfautoklaven (Varioklav 25T, H+P Labortechnik AG) für 10 Zyklen bei 121°C und 20 Minuten mit heißem Wasserdampf sterilisiert. Anschließend wurden die Proben über Nacht im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und erneut bezüglich der Permeabilität, der Benetzungseigenschaften sowie des Additiv-Gehalts charakterisiert.

4.3.8.2 Extraktion mit Ethanol/Wasser (30/70)

Die Membranproben wurden in einer Mischung aus Ethanol / Wasser (30 / 70) für 4 h bei 60 °C extrahiert. Die Proben wurden anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und erneut bezüglich der Permeabilität, der Benetzungseigenschaften sowie des Additiv-Gehalts charakterisiert.

5 Ergebnisse

5.1 Rezeptur und Variationen

Vorarbeiten zu der vorliegenden Dissertation [22,102] führten zu den im Abschnitt 4.2.2 aufgeführten Ausgangsbedingungen (vgl. Tab. 4-2, Tab. 4-3 u. Tab 4-4) mit einem PES-Gehalt von 10 %. Der relativ niedrige Polymer-Gehalt von 10 % gewährleistet eine ausreichende Porosität. Bei der Standard-Membran ohne hydrophilierendes Additiv wurde der Gehalt des Nicht-Lösungsmittels TEG auf 60 % festgesetzt, da entsprechend früherer Arbeiten [22,102] geringere Gehalte zu kleinen Poren, niedrigem Wasserfluss und anisotropen Querschnittsstrukturen führen. Durch den hohen Gehalt des Nicht-Lösungsmittels TEG sollten somit isotrope Membranstrukturen begünstigt werden. Bei den Modifikationen der Standard-Membran mit hydrophilierendem Additiv wurde entsprechend des eingesetzten Additiv-Gehalts (1 – 5 %) der TEG-Gehalt reduziert. Der Gehalt des Lösungsmittels NMP war somit zunächst auf 30 % festgelegt.

In den später folgenden Versuchen wurde zur Angleichung an die MicroPES-Rezeptur der PES-Gehalt auf 13 – 16 % erhöht (vgl. Tab. 4-5). Zur Umsetzung der Rezeptur auf eine Pilotanlage sollte der TEG-Gehalt weitestgehend reduziert werden. Der Additiv-Gehalt wurde im Vergleich zu den ersten Versuchen erhöht, um die bestmögliche Hydrophilierung zu erreichen und die Viskosität der Gießlösung zu erhöhen.

5.2 Vorversuche ohne Dampfluftbefeuchter

Bei den ersten Versuchen ohne Dampfluftbefeuchter wurde die für den VIPS-Prozess nötige feuchte Atmosphäre durch einen Luftstrom aus Druckluft, der zuvor durch mit Wasser gefüllte Gaswaschflaschen geleitet wurde, erzeugt. Hierdurch konnte eine Luftfeuchtigkeit von bis zu 87 % RH eingestellt werden. Während des VIPS-Prozesses sank diese durch die Wasseraufnahme durch den gezogenen Polymerfilm schnell auf bis unter 40 % RH ab. Die ohne Dampfluftbefeuchter hergestellten Membranen weisen mit maximal 6600 [L/(h·bar·m²)] eine relativ geringe Permeabilität und eine hohe Standardabweichung auf. Tab. 5-1 zeigt die Herstellparameter und die resultierenden Permeabilitäten.

Tab. 5-1. Herstellparameter und Permeabilitäten der ohne Dampflichtbefeuchter hergestellten Membranen.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Permeabilität [L/(h·bar·m ²)]	Standard- abweichung [L/(h·bar·m ²)]	Expositionszeit [min]
	PES	NMP	TEG	Additiv			
t601	10	30	60		47	5	1
t603	10	30	60		500	200	3
t603 2w	10	30	60		4700	4000	3
t603 alt	10	30	60		60	6	3
sps1	10	30	55	5(Plu L64)	5000	3100	1
sps2	10	30	55	5(Plu L64)	2500	1500	2
sps3	10	30	55	5(Plu L64)	3300	600	3
sps3 alt	10	30	55	5(Plu L64)	4800	2900	3
sp10s1	10	40	40	10(Plu L64)	2000	1900	1
sp10s3	10	40	40	10(Plu L64)	14	3	3
pl101_1	10	30	55	5(Plu L101)	1100	100	1
pl101_3	10	30	55	5(Plu L101)	1900	400	3
tet	10	30	55	5(Tet 901)	6600	4100	3

Im Vergleich zu den unmodifizierten Membranen konnte durch Beimischen von amphiphilen Additiven die Benetzung und die Hydrophilie verbessert werden (vgl. Tab. 5-2). Bei Erhöhung der Expositionszeit von 1 min auf 3 min zeigen die mit den Pluronic L64 und P103 hergestellten Membranen kleinere Kontaktwinkel und damit eine erhöhte Hydrophilie sowie verbesserte Benetzungseigenschaften aufgrund kürzer werdender Benetzungszeiten. Beim Beimischen von Pluronic L101 ist dieser Trend umgekehrt, aber dieses Additiv liefert die hydrophilsten Membranen unter den hier betrachteten Pluronic. Der Einsatz von Tetronic 901 als Additiv führt hier zu den hydrophilsten und am besten benetzbaren Membranen. Die Porengrößen dieser Membranen konnten mittels Permporometrie nicht bestimmt werden, da im verwendeten Druckbereich zu wenige Messpunkte vorlagen, d.h. die Porengrößen müssen unterhalb von 0,13 µm liegen.

Tab. 5-2. Tab. Kontaktwinkel und Benetzungszeiten der ohne Dampflichtbefeuchter hergestellten Membranen.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				Exposi- tionszei t [min]	CA sessile drop		CA captive bubble		Benetz- ungszeit
	PES	NMP	TEG	Additiv		CA [°]	Fehler	CA [°]	Fehler	
t601	10	30	60		1	60	5	63	0	>15 min
t603	10	30	60		3	61	4	46	3	>15 min
t603(2w)	10	30	60		3	76	4	32	0	>15 min
t603 alt	10	30	60		3	63	2	40	1	>15 min
sps1	10	30	55	5(Plu L64)	1	79	6	53	1	38 - 75 s
sps2	10	30	55	5(Plu L64)	2	72	3	52	0	18 - 36 s
sps3	10	30	55	5(Plu L64)	3	68	2	49	3	12 - 27 s
sps3 alt	10	30	55	5(Plu L64)	3	78	5	49	3	23 - 54 s
sp10s1	10	40	40	10(Plu L64)	1	61	10	56	0	48 - 85 s
sp10s3	10	40	40	10(Plu L64)	3	40	2	58	1	42 - 60 s
pl101_1	10	30	55	5(Plu L101)	1	71	8	33	1	11 - 16 s
pl101_3	10	30	55	5(Plu L101)	3	73	4	40	2	34 - 38 s
pp103_1	10	30	55	5(Plu p103)	1	111	1	45	3	37 - 55 s
pp103_3	10	30	55	5(Plu p103)	3	102	3	42	1	35 - 85 s
mem	16,5	33	38	12,5(Plu L64)	3	80	3	43	3	>10 min
tet	10	30	55	5(Tet 901)	3	51	9	34	4	4 - 10 s

5.3 Phasendiagramme ausgewählter Systeme

Aus den experimentell bestimmten Entmischungspunkten für ausgewählte Systeme wurden ternäre Phasendiagramme erstellt. Ein unmodifiziertes wurde mit vier modifizierten Systemen verglichen. Pluronic und Tetronics mit 40 % PEG-Gehalt sowie mit „normaler“ (Plu L64 und Tet 904) bzw. „reverser“ (Plu 17R4 und Tet 90R4) Blockfolge wurden untersucht. Folgende Abb. 5-1 zeigt die Phasendiagramme der Systeme mit Zusammensetzungen ähnlich der

Gießlösungen und mit Variationen des Polymer-Gehalts (8 – 14 %) sowie dem Vorhandensein des Nicht-Lösungsmittels TEG.

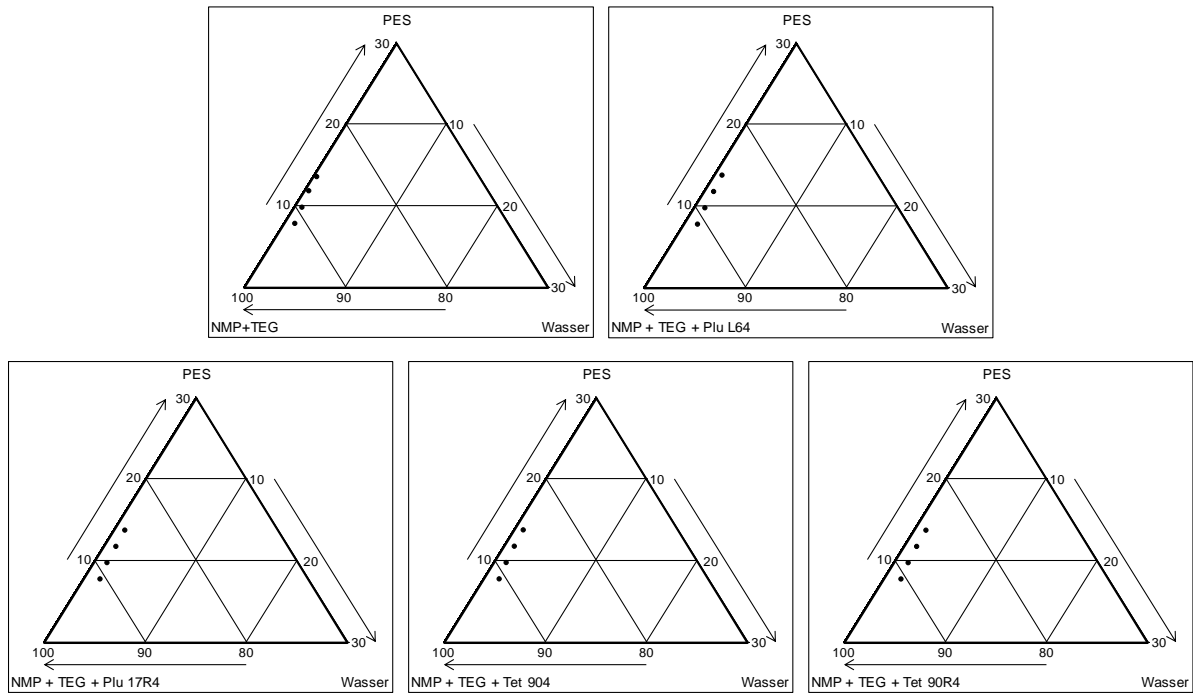


Abb. 5-1. Phasendiagramme ausgewählter Systeme (mit TEG).

Bei Anwesenheit des Nicht-Lösungsmittels TEG im System ist die Wasseraufnahme bis zur Phasenseparation mit 0,3 bis 1,7 % Wasser relativ gering (vgl. Abb. 5-2).

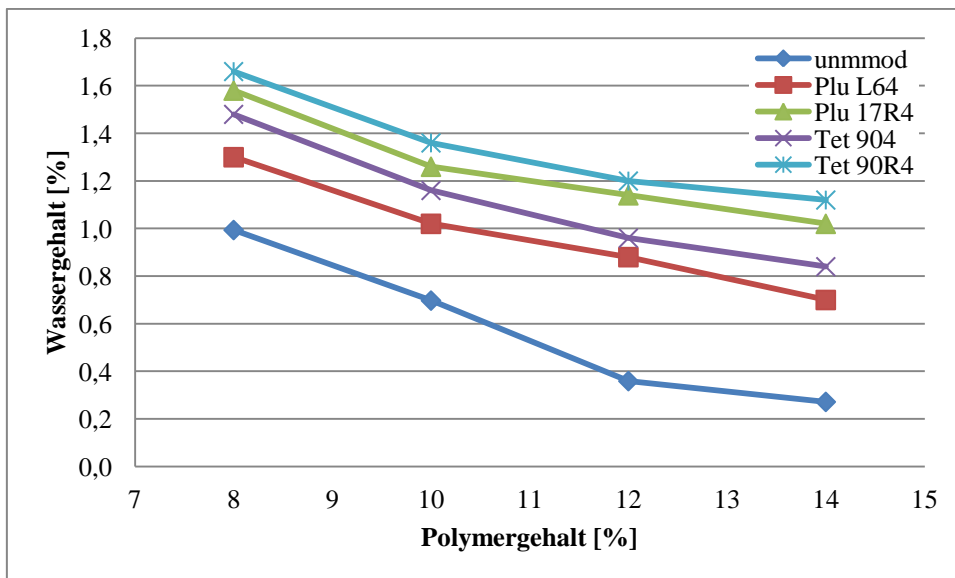


Abb. 5-2. Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Polymer-Gehalt und Additiv (mit TEG).

Die geringste Wasseraufnahme zeigt das unmodifizierte System. Das mit Tetronic modifizierte System zeigt eine höhere Wasseraufnahme als das mit Pluronic. Eine „reverse“

Blockfolge des Additivs führt zur einer höheren Wasseraufnahme als eine „normale“ Blockfolge. Mit steigendem Polymer-Gehalt sinkt die Wasseraufnahme (vgl. Abb. 5-2).

Es wurden vergleichbare Systeme ohne TEG untersucht (vgl. Abb. 5-3). Der Anteil des Nicht-Lösungsmittels TEG wurde dabei durch NMP ersetzt, wobei beim unmodifizierten System noch 5 % TEG zur besseren Vergleichbarkeit enthalten waren.

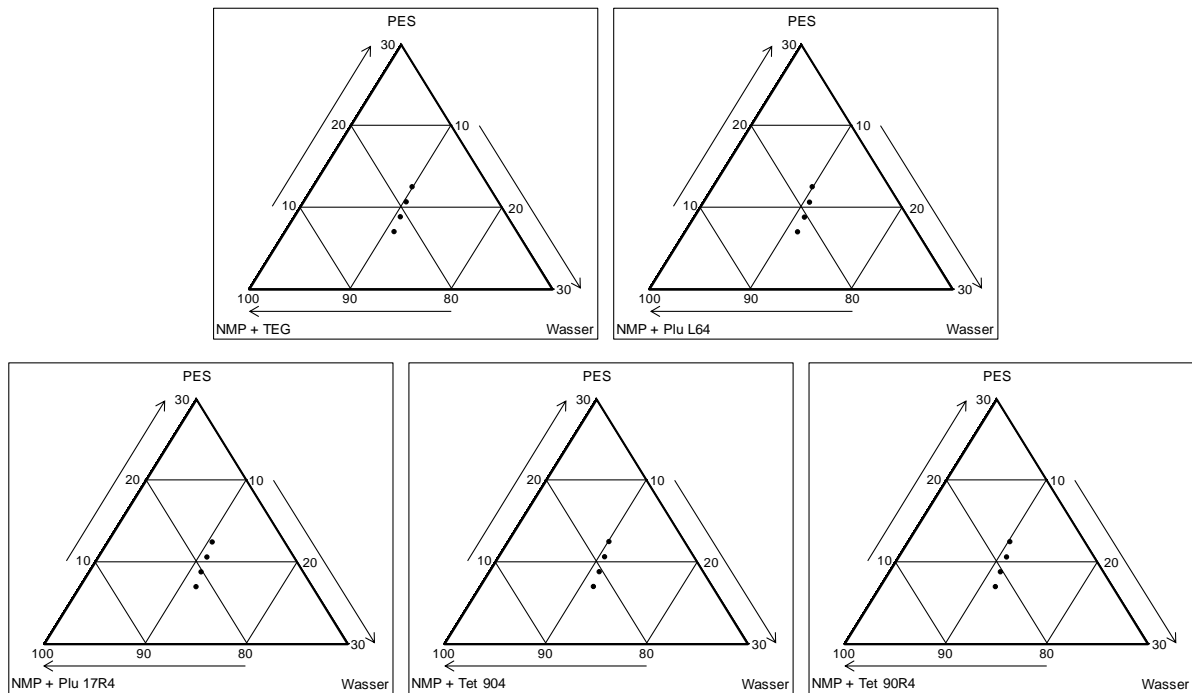


Abb. 5-3. Phasendiagramme ausgewählter Systeme (ohne TEG).

Im Vergleich zu den Systemen mit TEG nehmen die Systeme ohne TEG mit 9,7 – 11,4 % relativ viel Wasser auf bis die Entmischung eintritt. Wie zuvor ist die Wasseraufnahme beim unmodifizierten System am geringsten. Die mit Pluronic L64 bzw. Tetronic 904 modifizierten Systeme nehmen ähnlich viel Wasser auf. Bei „reversen“ Additiven ist die Wasseraufnahme am höchsten, wobei das Pluronic hier mehr Wasser aufnimmt als das Tetronic.

Die nachfolgende Abb. 5-4 zeigt eine verminderte Wasseraufnahme in der homogenen Lösung bei Erhöhung des Polymer-Gehalts.

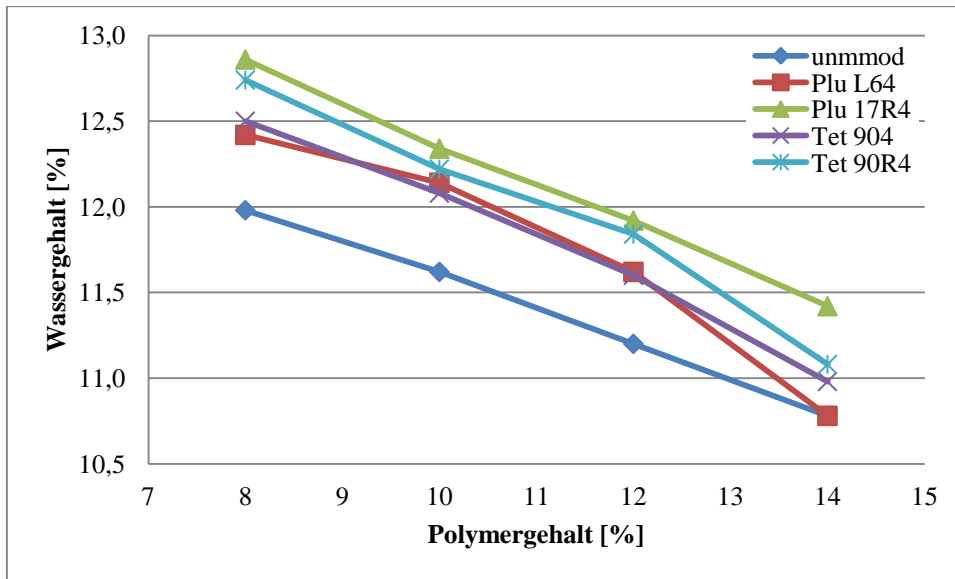


Abb. 5-4. Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Polymer-Gehalt und Additiv (ohne TEG).

5.4 Membranen mit Pluronic und Tetronics mit „normaler“ Blockfolge als Additive

Mit dem Dampfluftbefeuchter war es zunächst nur möglich eine Luftfeuchtigkeit von 100 % RH einzustellen, da die Regelung noch nicht funktionierte. Damit war es aber nun möglich relativ homogene Membranen reproduzierbar herzustellen, wobei nur kleine Varianzen in den Permeabilitäten und Membrandicken, sowie kaum Fehlstellen zu beobachten waren. Durch den Einsatz des Dampfluftbefeuchters beim VIPS-Prozess ist die Vorfällung so stark, dass der Polymerfilm schon nach wenigen Sekunden intransparent wird, d.h. an der Oberfläche schon gefällt ist. Ein Austausch des Nicht-Lösungsmittels TEG durch Wasser (bis 5 %) oder Alkohole wie Ethanol (bis 24 %) und Isopropanol (bis 20 %) wurde versucht, dieser lieferte leider keine zufriedenstellende Ergebnisse, da auf diese Weise nur relativ dichte Membranen hergestellt werden konnten.

5.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Wie in Abb. 5-5 zu sehen, führen alle Modifizierungen zu porösen Strukturen mit ähnlicher Porengröße in der Deckschicht. Mit den Pluronic L64 und P103 sowie dem Tetronic 904 erhält man eine Schwammstruktur wie bei der unmodifizierten Membran. Dagegen erhält man mit Pluronic L101 und Tetronic 901 eine anisotrope Struktur.

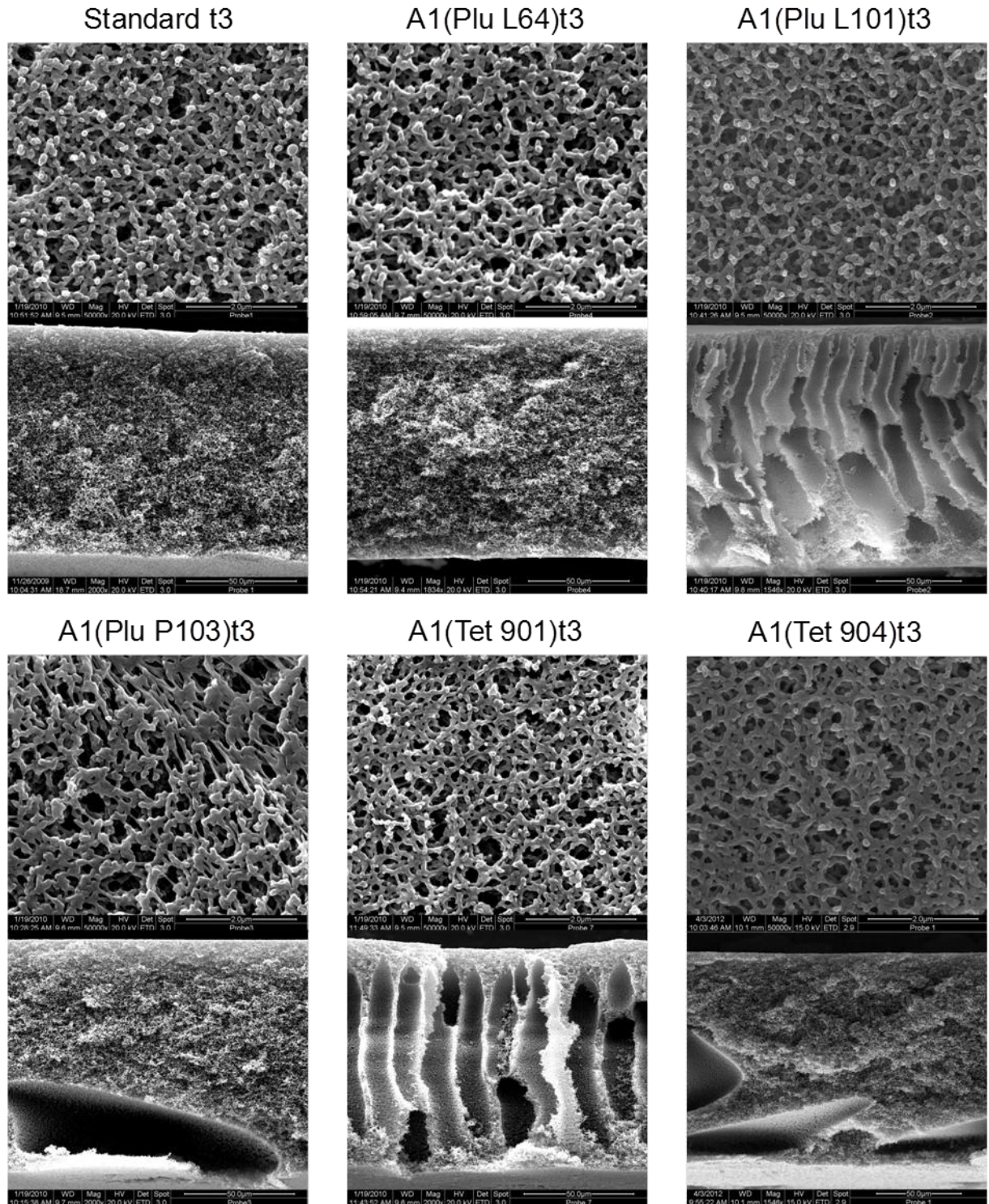


Abb. 5-5. Oberflächen und Querschnitte der unmodifizierten sowie der mit Plu L64, Plu L101, Plu P103, Tet 901 und Tet 904 modifizierten Membranen (mit jeweils 1 % Additiv-Gehalt).

Bei Variation der Expositionszeit ist in Bezug auf die Morphologie und Struktur der resultierenden Membran kaum ein Einfluss zu sehen (Abb. 5-6). Bei einer Expositionszeit von 3 min scheinen die Poren etwas größer zu sein.

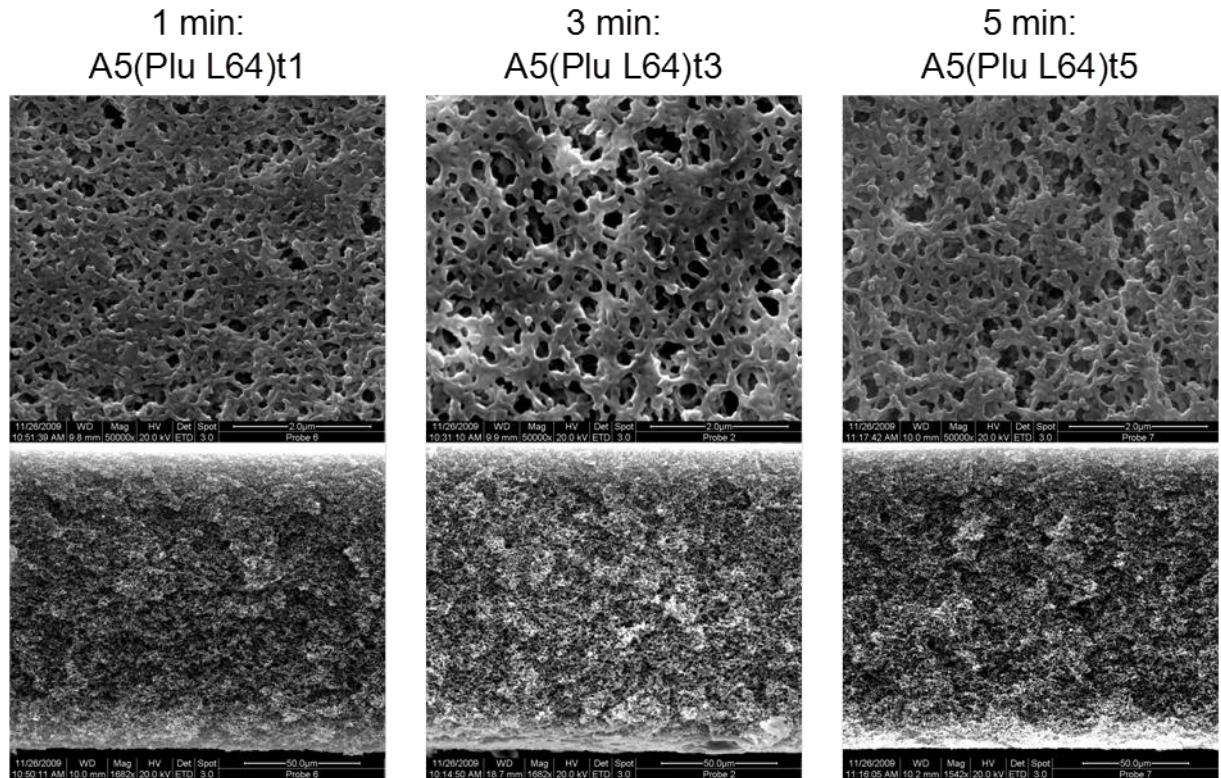


Abb. 5-6. Einfluss der Expositionszeit für das Additiv Plu L64 (5 %).

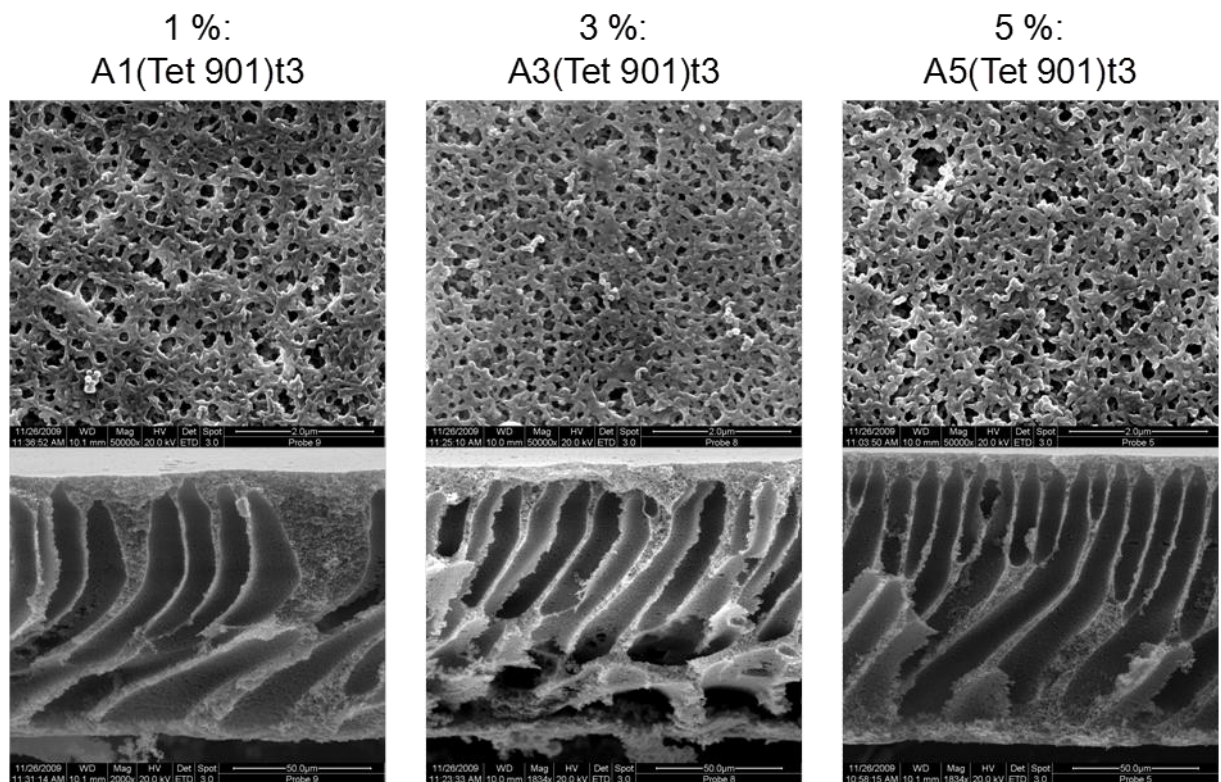


Abb. 5-7. Einfluss des Additiv-Gehalts für Tet 901 (3 min Expositionszeit).

Abb. 5-7 zeigt den Einfluss des Additiv-Gehalts für Tetronic 901. Bei 1 und 3 % Tetronic 901 sind die Porengrößen ähnlich, wogegen sie bei 5 % etwas größer sind. Generell sind aber kaum Effekte zu erkennen.

5.4.2 Permeabilität

Tab. 5-3. Permeabilitäten und Membrandicken.

Membran	Membrandicke [μm]			Permeabilität [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$]		
Standard t1	110	\pm	9	5600	\pm	2200
Standard t3	106	\pm	10	8600	\pm	300
Standard t5	110	\pm	10	8900	\pm	200
A1(Plu L61)t3	118	\pm	16	7300	\pm	600
A1(Plu L64)t3	111	\pm		13800	\pm	900
A5(Plu L64)t1	131	\pm	9	12600	\pm	400
A5(Plu L64)t2	121	\pm	8	13500	\pm	500
A5(Plu L64)t3	130	\pm	19	17100	\pm	2300
A5(Plu L64)t5	128	\pm	10	13100	\pm	1000
A1(Plu L81)t3	115	\pm	17	1110	\pm	800
A1(Plu L92)t3	125	\pm	15	5300	\pm	800
A1(Plu L101)t3	121	\pm		23500	\pm	2400
A5(Plu L101)t3	139	\pm	14	31600	\pm	1100
A1(Plu P103)t3	103	\pm		10800	\pm	1100
A5(Plu P103)t3	116	\pm	7	15100	\pm	2500
A1(Plu P123)t3	116	\pm	20	4800	\pm	700
A1(Tet 901)t2,5	129	\pm	17	16800	\pm	800
A1(Tet 901)t3	127	\pm	14	21500	\pm	800
A1(Tet 901)t3,5	117	\pm	14	17500	\pm	1000
A3(Tet 901)t3	131	\pm	14	26500	\pm	1600
A5(Tet 901)t3	119	\pm	10	30100	\pm	2800
A1(Tet 904)t3	115	\pm	19	10500	\pm	600
A5(Tet 904)t1	118	\pm	12	7800	\pm	1700
A5(Tet 904)t2	124	\pm	13	9400	\pm	800
A5(Tet 904)t3	139	\pm	14	12100	\pm	300
A5(Tet 904)t4	120	\pm	14	12400	\pm	700
A5(Tet 904)t5	117	\pm	10	11300	\pm	800

Im Allgemeinen sind die Abweichungen der Membrandicken und Permeabilitäten relativ klein (vgl. Tab. 5-3), somit sind relativ homogene Membranen herstellbar. Die Modifizierungen verbessern die Permeabilität, wobei Pluronic L101 und Tetronic 901 vor allem bei 5 % Additiv-Gehalt am effektivsten zu sein scheinen, wie Abb. 5-8 zeigt. Allgemein führt ein erhöhter Additiv-Gehalt zu höherer Permeabilität.

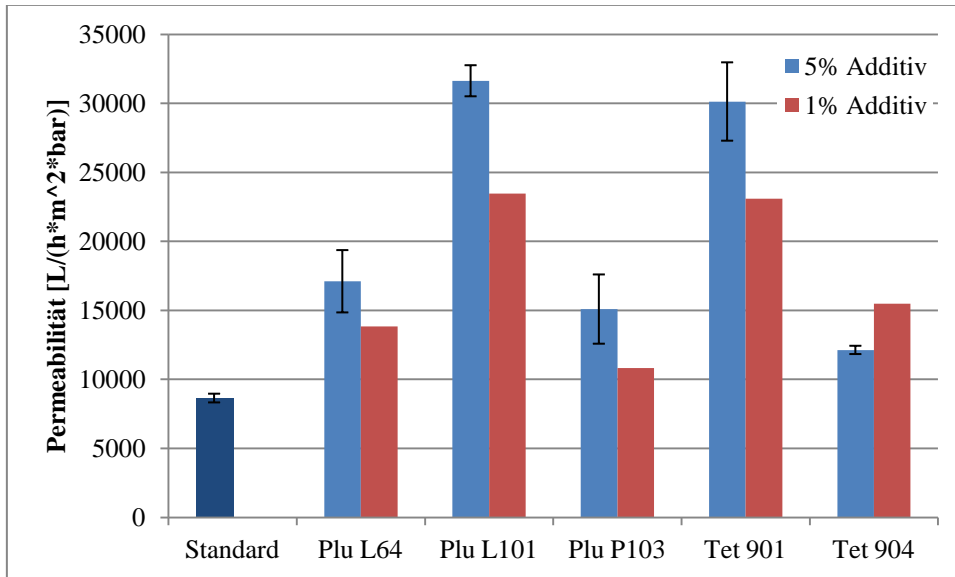


Abb. 5-8. Vergleich der Standard-Membran mit den Modifikationen.

Gegenüber der Standard-Membran führen die Modifikationen mit Plu L64, Plu P103 und Tet 904 zu einer Verdopplung der Permeabilität, während die Modifikationen mit Plu L101 bzw. Tet 901 fast zu einer Vervielfachung führen.

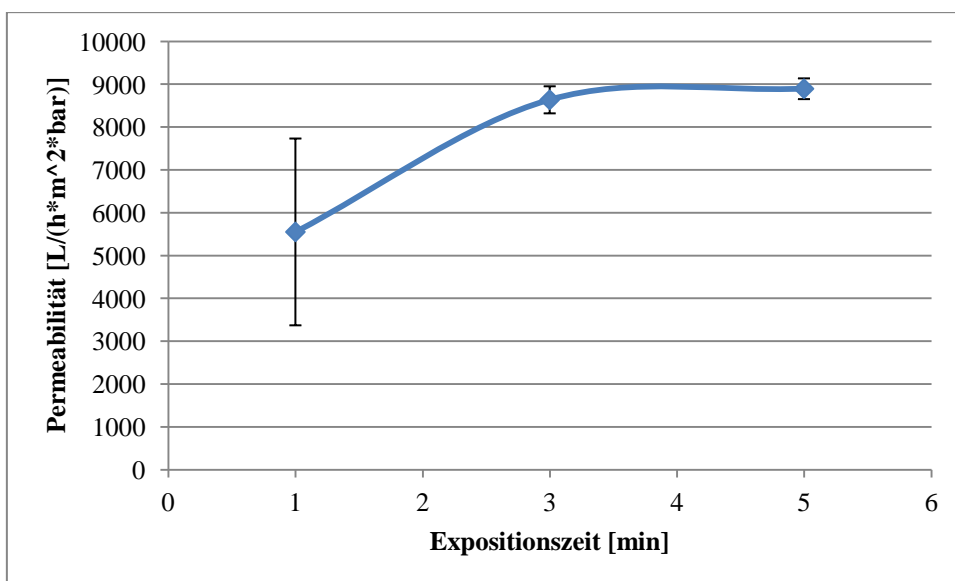


Abb. 5-9. Einfluss der Expositionszeit auf die Permeabilität für unmodifizierte Membranen mit der Standard-Zusammensetzung.

Im Allgemeinen führen längere Expositionszeiten für die Standard-Zusammensetzung zu höherer Permeabilität, die sich bei 3 min einem Plateau annähert (vgl. Abb. 5-9). Bei Variation der Expositionszeit für die Additive Pluronic L64 und Tetronic 904 findet man ein Maximum der Permeabilität bei 3 min Expositionszeit (vgl. Abb. 5-10).

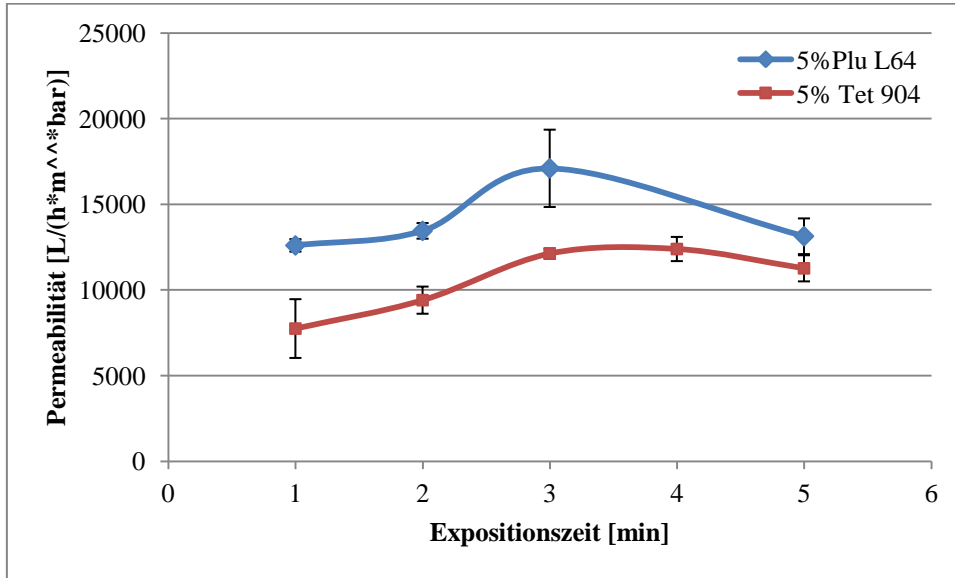


Abb. 5-10. Permeabilität bei Variation der Expositionszeit für Modifizierungen mit 5 % Plu L64 / 5 % Tet 904.

Eine Erhöhung des Tet 901 Gehalts führt zu höherer Permeabilität, wie die nachfolgende Abb. 5-11 zeigt.

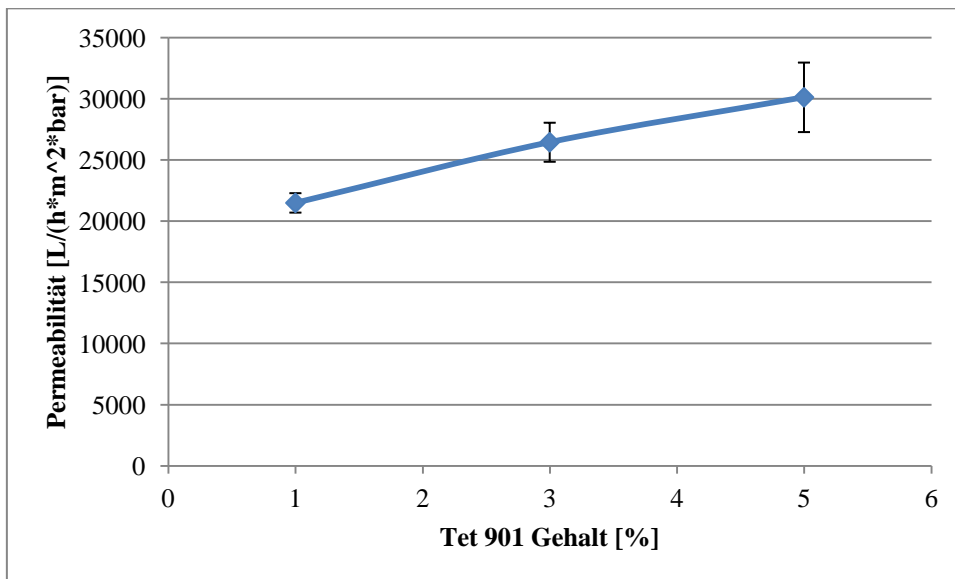


Abb. 5-11. Permeabilität in Abhängigkeit vom Tet 901 Gehalt.

5.4.3 Permporometrie

Für das jeweilige Additiv korrelieren die Porengrößen auch gut mit den Permeabilitäten. Wie entsprechend der Permeabilitäten zu erwarten ist, liegen auch die größten Poren bei 3 min Expositionszeit vor. Die folgende Tab. 5-4 zeigt die Ergebnisse der permporometrischen Messungen.

Tab. 5-4. Permporometrie.

Membran	Expositionszeit [min]	Mittl. Porengröße [μm]	Größte Porengröße [μm]
Standard t1	1	0,17	0,37
Standard t3	3	0,13	0,42
Standard t5	5	0,13	0,42
A1(Plu L61)t3	3	0,17	0,36
A1(Plu L64)t3	3	0,21	0,36
A5(Plu L64)t1	1	0,17	0,42
A5(Plu L64)t2	2	0,16	0,37
A5(Plu L64)t3	3	0,21	0,41
A5(Plu L64)t5	5	0,19	0,42
A1(Plu L81)t3	3	0,13	0,36
A1(Plu L92)t3	3	0,24	0,36
A1(Plu L101)t3	3	0,23	0,36
A5(Plu L101)t3	3	0,16	0,34
A1(Plu P103)t3	3	0,21	0,36
A5(Plu P103)t3	3	0,19	0,56
A1(Plu P123)t3	3	0,21	0,36
A1(Tet 901)t2,5	2,5	0,16	0,36
A1(Tet 901)t3	3	0,18	0,36
A1(Tet 901)t3,5	3,5	0,18	0,36
A3(Tet 901)t3	3	0,17	0,37
A5(Tet 901)t3	3	0,22	0,51
A1(Tet 904)t3	3	0,19	0,37
A5(Tet 904)t1	1	0,14	0,25
A5(Tet 904)t2	2	0,14	0,21
A5(Tet 904)t3	3	0,14	0,2
A5(Tet 904)t4	4	0,14	0,6
A5(Tet 904)t5	5	0,16	0,46

Alle Modifikationen weisen größere Porengrößen als die unmodifizierte Membran auf (vgl. Abb. 5-12). Interessanterweise weist die Modifikation mit 5% Plu L101 die höchste Permeabilität auf, hat aber eine relative kleine Porengröße.

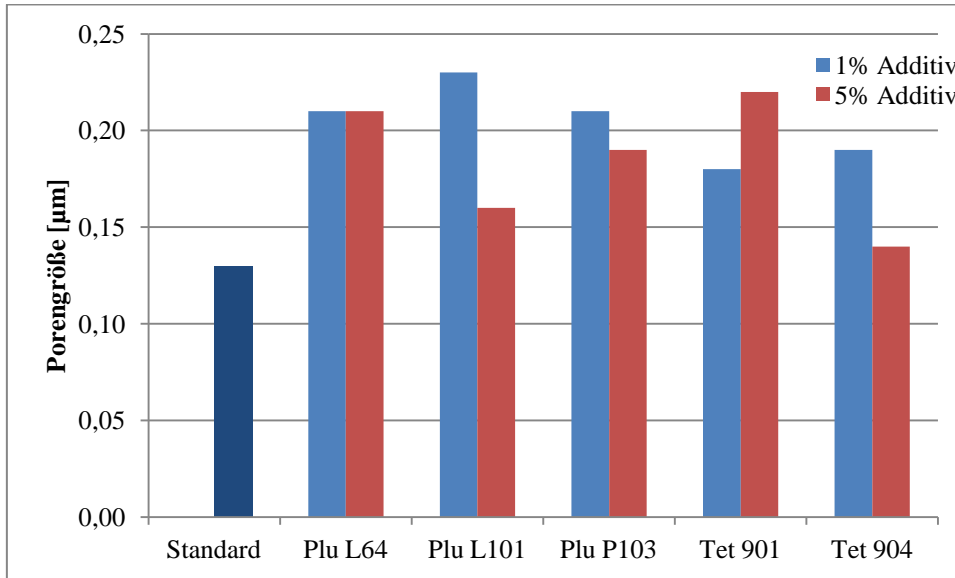


Abb. 5-12. Porengrößen der Standard-Membran und der Modifizierungen bei 3 min Expositionszeit und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit.

Die folgende Abb. 5-13 zeigt die mittlere Porengröße bei Variation der Expositionszeit für Modifizierungen mit 5 % Plu L64 / 5 % Tet 904. Während bei den mit Tetronic modifizierten Membranen nur bei 5 min Expositionszeit eine größere Pore beobachtet wird, ist dies bei den mit Pluronic modifizierten Membranen schon ab 3 min der Fall.

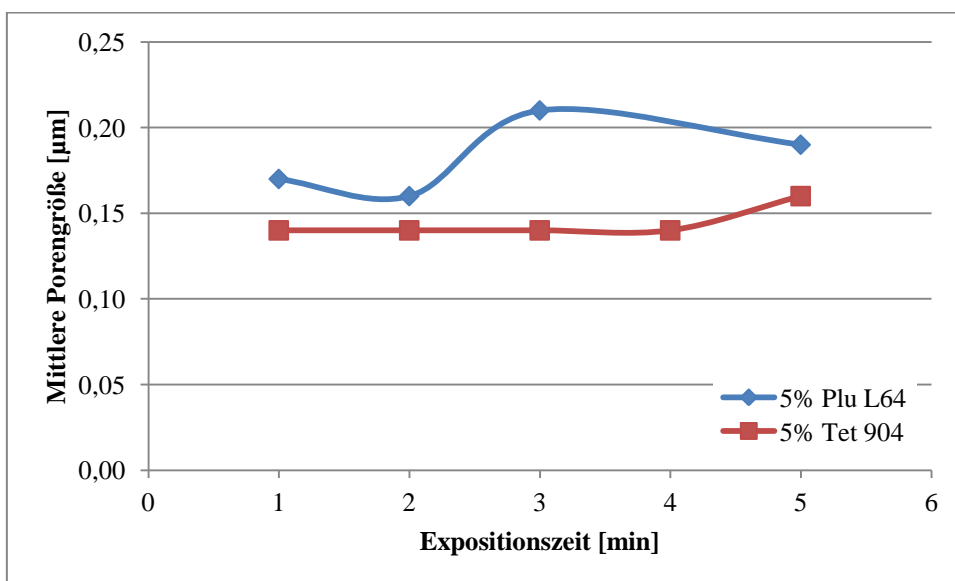


Abb. 5-13. Mittlere Porengröße in Abhängigkeit von der Expositionszeit für Modifizierungen mit 5 % Plu L64 / 5 % Tet 904.

5.4.4 Benetzungseigenschaften

Es wurden fast durchgehend, bis auf einzelne Proben mit Plu L64, hydrophilere Membranen als die Standard-Membranen hergestellt. Die beste Benetzung liefern die Modifikationen mit 5% Plu L101 und 5 % Tet 904 (vgl. Tab. 5-5).

Tab. 5-5. Kontaktwinkel und Benetzungszeiten.

Membran	Kontaktwinkel [°] (captive bubble)			Benetzungszeit [s]		
Standard t1	44	±	9	>400	±	
Standard t3	41	±	1	>400	±	
Standard t5	40	±	3	>400	±	
A1(Plu L61)t3	41	±	1	>400	±	
A1(Plu L64)t3	35	±	5	>400	±	
A5(Plu L64)t1	39	±	5	174	±	67
A5(Plu L64)t2	43	±	6	>400	±	
A5(Plu L64)t3	43	±	6	251	±	25
A5(Plu L64)t5	34	±	6	340	±	87
A1(Plu L81)t3	40	±	1	193	±	71
A1(Plu L92)t3	35	±	5	>400	±	
A1(Plu L101)t3	38	±	2	347	±	
A5(Plu L101)t3	26	±	2	12	±	5
A1(Plu P103)t3	37	±	6	>400	±	
A5(Plu P103)t3	32	±	4	173	±	62
A1(Plu P123)t3	36	±	1	>400	±	
A1(Tet 901)t2,5	38	±	7	47	±	18
A1(Tet 901)t3	37	±	7	32	±	20
A1(Tet 901)t3,5	39	±	2	63	±	33
A3(Tet 901)t3	31	±	3	38	±	30
A5(Tet 901)t3	33	±	2	36	±	31
A1(Tet 904)t3	32	±	4	71	±	24
A5(Tet 904)t1	28	±	1	12	±	3
A5(Tet 904)t2	28	±	1	15	±	6
A5(Tet 904)t3	30	±	2	16	±	3
A5(Tet 904)t4	31	±	4	14	±	3
A5(Tet 904)t5	31	±	3	15	±	2

Tendenziell führen höhere Additiv-Gehalte zu niedrigeren Kontaktwinkeln (vgl. Abb. 5-14).

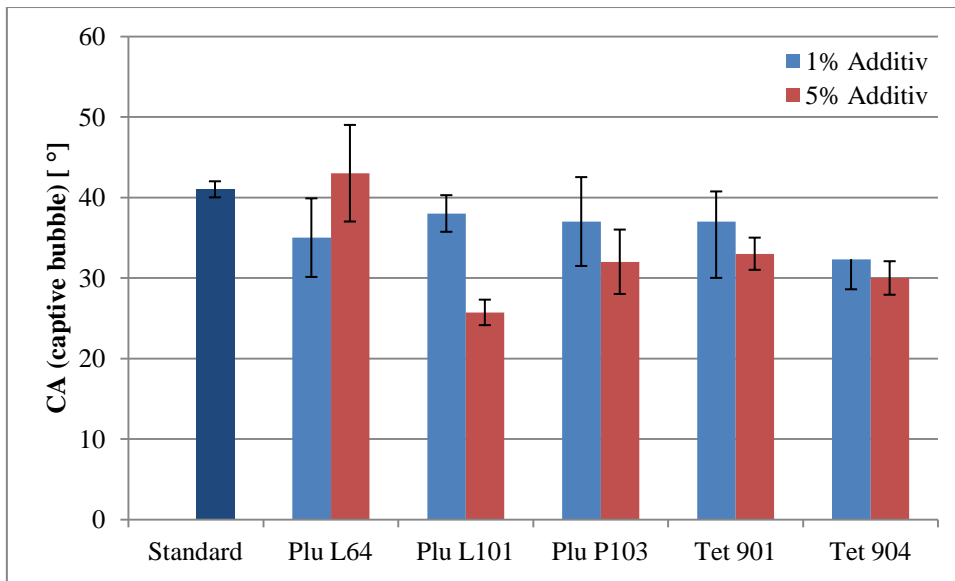


Abb. 5-14. Vergleich der Kontaktwinkel der Standard-Membran mit den Modifikationen.

Vergleicht man Benetzungszeiten der Modifikationen miteinander, so beobachtet man eine signifikante Abnahme der Benetzungszeit für hohe Additiv-Gehalte (vgl. Abb. 5-15). Bei niedrigem Additiv-Gehalt sind nur die Tetronics effektiv. Insgesamt scheint somit Tet 904 als Additiv am effektivsten zu sein.

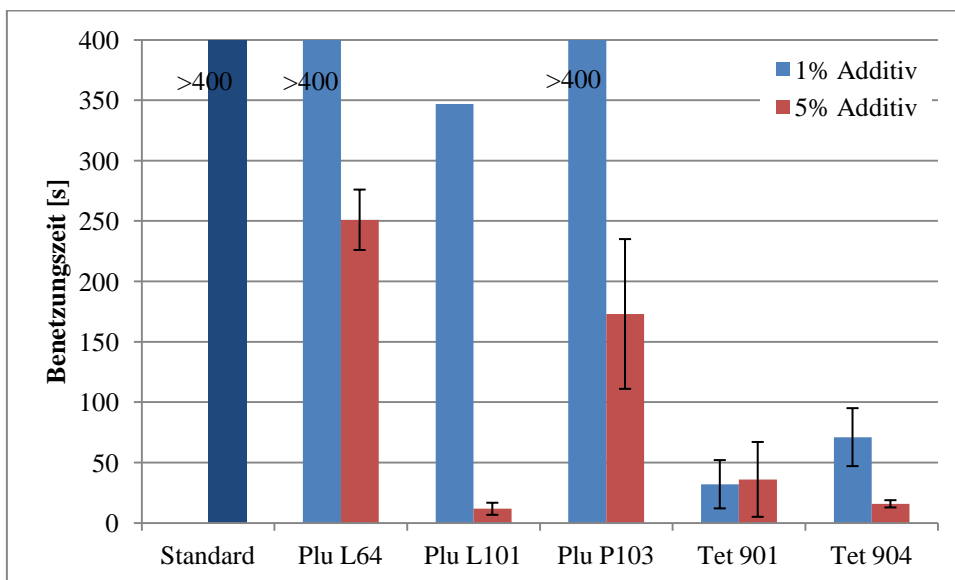


Abb. 5-15. Vergleich der Benetzungszeit der Standard-Membran mit den Modifikationen.

Für Tet 904 hat die Expositionszeit kaum Einfluss auf den Kontaktwinkel. Mit Plu L64 werden durchgehend höhere Kontaktwinkel erzielt. Bei 5 min liegen die Kontaktwinkel im

ähnlichen Bereich. Folgende Abb. 5-16 zeigt den Einfluss der Expositionszeit auf den Kontaktwinkel für die Additive Plu L64 und Tet 904.

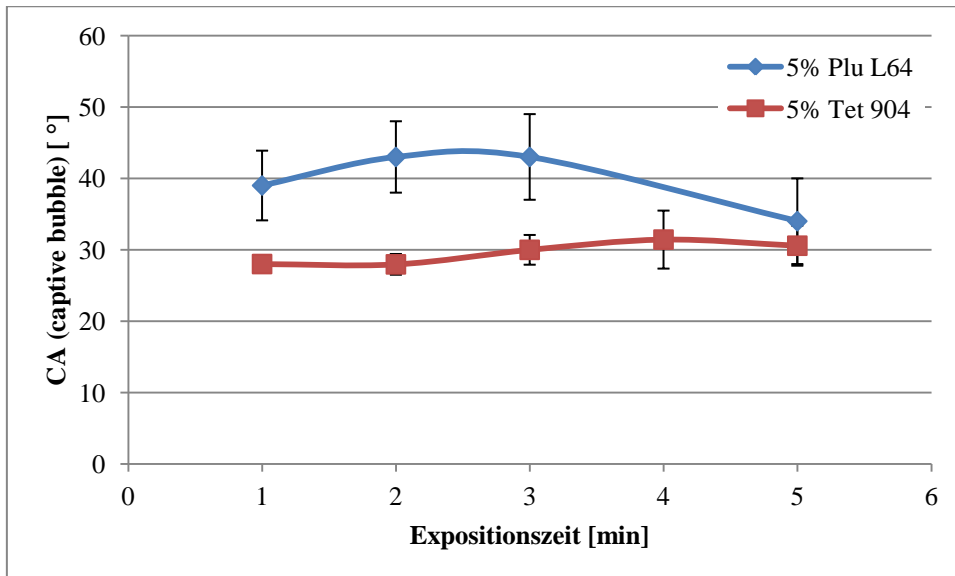


Abb. 5-16. Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Expositionszeit für Modifizierungen mit 5 % Plu L64 / 5 % Tet 904.

Abb. 5-17 zeigt den Einfluss der Expositionszeit auf die Benetzungszeit für die Additive Plu L64 und Tet 904. Mit längerer Expositionszeit steigt auch die Benetzungszeit für Modifikationen mit Plu L64. Bei Tet 904 scheint dies keinen Effekt zu haben. Insgesamt scheint somit Tet 904 als Additiv am effektivsten zu sein.

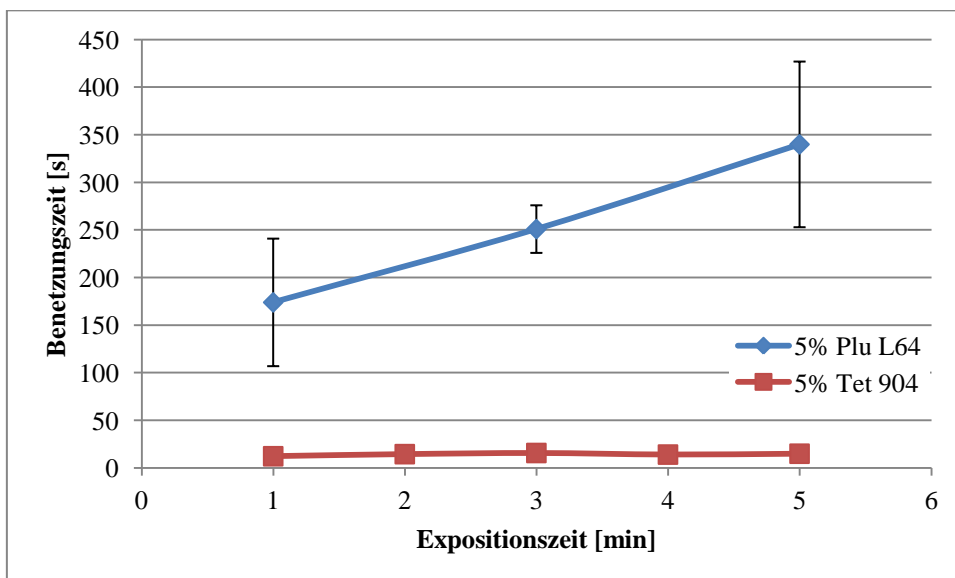


Abb. 5-17. Abhängigkeit der Benetzungszeit von der Expositionszeit für Modifizierungen mit 5 % Plu L64 / 5 % Tet 904.

5.4.5 Additiv-Gehalt der Membranen mittels quantitativer NMR-Spektroskopie

Die ermittelten Additiv-Gehalte in den hergestellten Membranen zeigen, dass für die Modifikationen mit Plu P103 und Tet 901 die einbaubare Menge in den resultierenden Membranen begrenzt zu sein scheint (vgl. Tab. 5-6). Für die anderen Additive werden auch bei hohem Gehalt in der Gießlösung bis zu einem Drittel der vorhandenen Menge Additiv eingebaut. Tet 904 ist in Bezug auf die eingebaute Menge in der resultierenden Membran die beste Wahl.

Tab. 5-6. Additiv-Gehalts mittels quantitativer H-NMR-Spektroskopie (9,1 % max. Wert für 1 % Additiv; 33,3 % max. Wert für 5 % Additiv).

Membran	Additiv-Gehalt der Membran [%]			
	1 % Additiv (Gießlsg.)		5 % Additiv (Gießlsg.)	
	absolut	eingebaut	absolut	eingebaut
Plu101	3,4	37,4	10,3	30,9
Plu103	3,6	39,6	3,0	9,0
PluL64	3,3	36,3	9,5	28,5
Tet901	1,8	19,8	2,0	6,1
Tet904	4,2	46,2	11,0	33,3

5.5 Membranen mit Pluronic und Tetronics mit „reverser“ Blockfolge als Additive

Analog zu den Versuchen mit den Pluronic und Tetronics mit „normaler“ Blockfolge wurden diese Additive auch mit „reverser“ Blockfolge untersucht.

5.5.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Abb. 5-18 zeigt die Oberfläche und den Querschnitt der unmodifizierten Membran im Vergleich zu den Modifikationen mit je 5 % Plu 31R1 bzw. Tet 90R4. Wie bei den „normalen“ Additiven findet man bei Betrachtung des Membran-Querschnitts isotrope und anisotrope Membran-Strukturen. Die Oberfläche der Probe mit Plu 31R1 erscheint weniger rau und weniger porös als bei den anderen Proben.

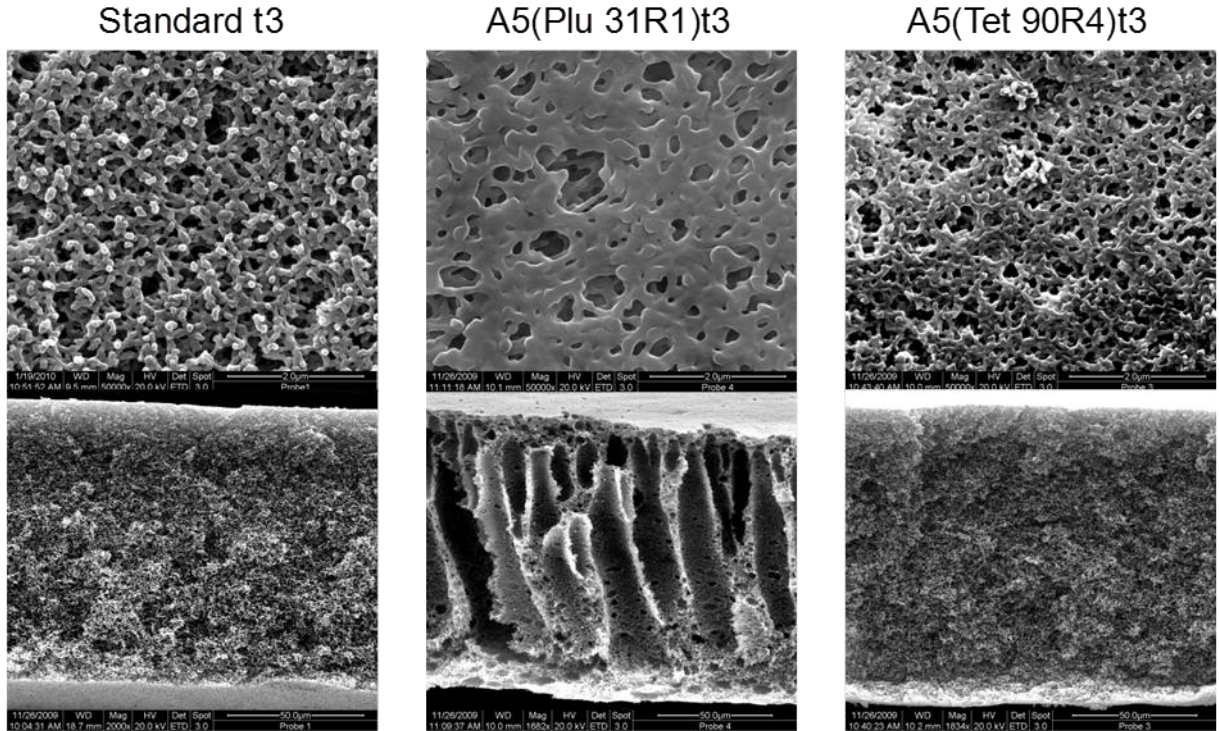


Abb. 5-18. Oberfläche und Querschnitt der unmodifizierten Membran sowie den mit Plu 31R1 und Tet 90R4 modifizierten Membranen bei 5 % Additiv-Gehalt.

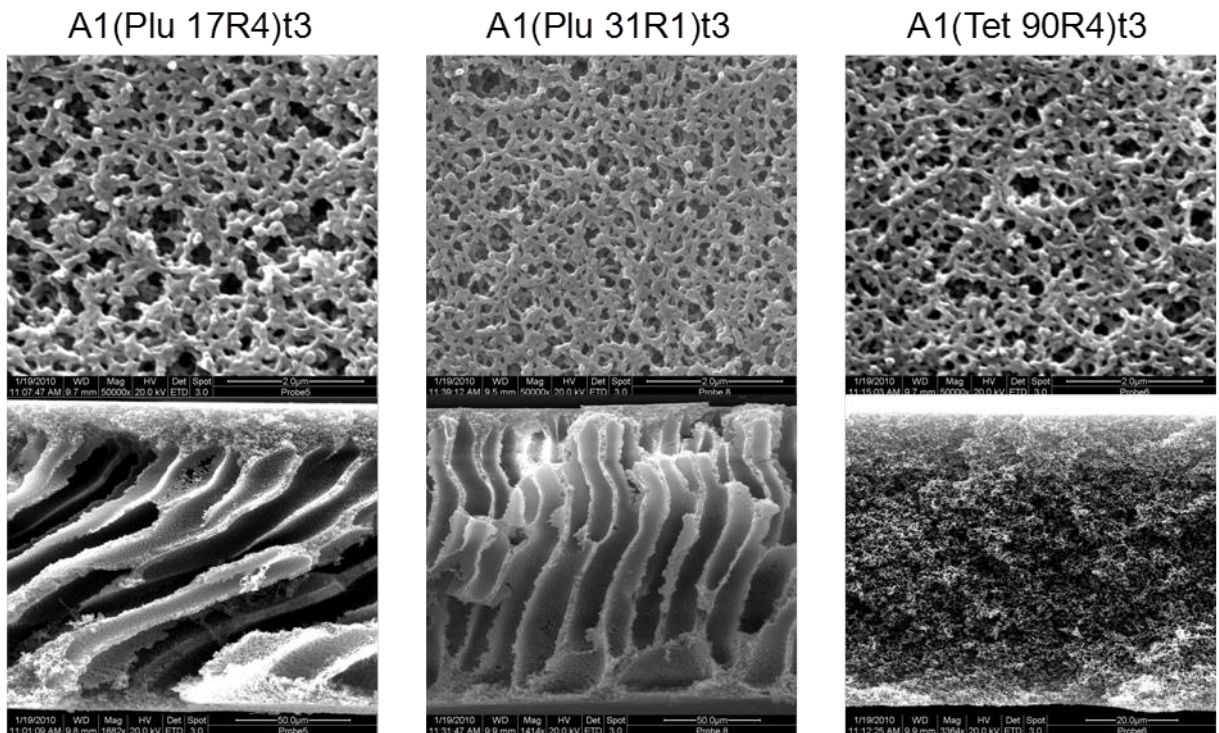


Abb. 5-19. Oberfläche und Querschnitt der mit Plu 17R4, Plu 31R1 und Tet 90R4 modifizierten Membranen bei 1 % Additiv-Gehalt.

Betrachtet man die Strukturen von Modifikationen mit jeweils 1 % Additiv (vgl. Abb. 5-19), so zeigt hier die mit Plu 31R1 modifizierte Probe eine ähnliche Porosität und ähnliche Porengrößen wie die anderen Modifikationen, sowie eine feinere Fingerstruktur als bei der Modifikation mit 5 % Plu 31R1.

5.5.2 Permeabilität

Die folgende Tab. 5-7 zeigt die Permeabilitäten und Membrandicken der mit „reversen“ Additiven modifizierten Membranen.

Tab. 5-7. Permeabilitäten und Membrandicken.

Membran	Permeabilität [L/(m ² *bar*h)]			Membrandicke [μm]		
A1(Plu 17R4)t3	14600	±		112,3	±	
A5(Plu 17R4)t3	7300	±	1800	124,0	±	9,4
A1(Plu 25R2)t3	2000	±	1700	103,7	±	14,7
A1(Plu 31R1)t3	6900	±	900	125,8	±	7,2
A5(Plu 31R1)t3	31800	±	1600	109,4	±	14,1
A1(Tet 90R4)t3	8100	±	1800	108,2	±	9,8
A1(Tet 90R4)t3h80	13500	±	500	116,9	±	10,3
A1(Tet 90R4)t3h60	18700	±	800	107,2	±	10,9
A3(Tet 90R4)t3	13200	±	600	110,3	±	9,6
A5(Tet 90R4)t0,5	13000	±	1100	130,5	±	16,4
A5(Tet 90R4)t3	11900	±	1000	114,9	±	14,0
A1(Tet 150R1)t3	33600	±	700	121,0	±	16,6

Wie schon bei den „normalen“ Additiven werden bei Membranen mit anisotroper Struktur die höchsten Permeabilitäten gemessen. Allgemein führen hohe Additiv-Gehalte zu höheren Flüssen. Mit Ausnahme der Modifizierung mit Plu 25R2 wird mit allen Modifizierungen eine höhere Permeabilität als bei der unmodifizierten Membran erreicht (vgl. Abb. 5-20). Zum Vergleich wird hier zusätzlich die Modifizierung mit dem „normalen“ Additiv Tet 904 gezeigt.

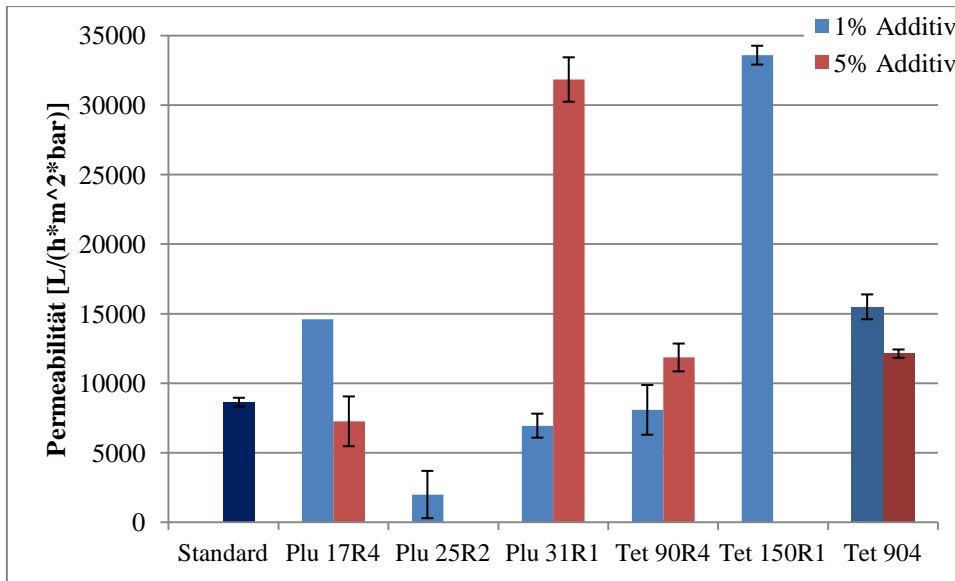


Abb. 5-20. Permeabilitäten der Standard-Membran und der Modifikationen mit „reversen“ Additiven.

5.5.3 Permporometrie

Für das jeweilige Additiv korrelieren die Porengrößen auch gut mit den Permeabilitäten. Entsprechend den Permeabilitäten zu erwarten, liegen auch die größten Poren bei 3 min Expositionszeit vor. Die folgende Tab. 5-8 zeigt die Ergebnisse der permporometrischen Messungen.

Tab. 5-8. Permporometrie.

Membran	Expositionszeit [min]	Mittl. Porengröße [µm]	Größte Porengröße [µm]
A1(Plu 17R4)t3	3	0,21	0,97
A5(Plu 17R4)t3	3	0,15	0,37
A1(Plu 25R2)t3	3	0,16	0,28
A1(Plu 31R1)t3	3	0,20	0,36
A5(Plu 31R1)t3	3	0,24	0,39
A1(Tet 90R4)t3	3	0,14	0,42
A1(Tet 90R4)t3h80	3	0,20	0,37
A1(Tet 90R4)t3h60	3	0,25	0,36
A3(Tet 90R4)t3	3	0,19	0,47
A5(Tet 90R4)t0,5	0,5	0,18	0,36
A5(Tet 90R4)t3	3	0,17	0,68
A1(Tet 150R1)t3	3	0,18	0,67

Alle Modifizierungen weisen größere Porengrößen als die Standard-Membran auf (vgl. Abb. 5-21). Wie bei den „normalen“ Additiven können hohe Permeabilitäten bei relativ kleiner Porengröße erreicht werden, wie z.B. bei der Modifikation mit Tet 150R1.

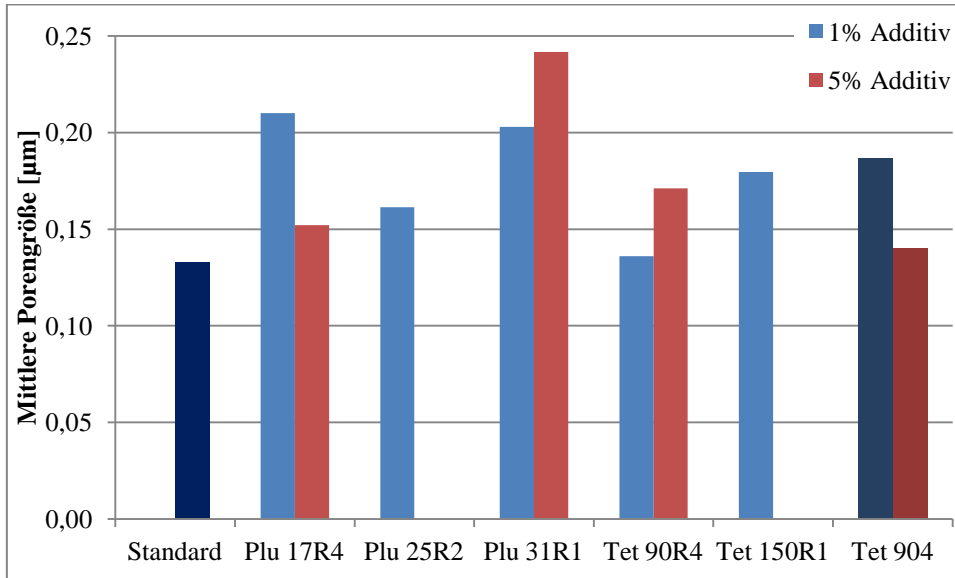


Abb. 5-21. Mittlere Porengrößen der Standard-Membran und der Modifizierungen mit „reversen“ Additiven.

5.5.4 Benetzungseigenschaften

Tab. 5-9. Kontaktwinkel und Benetzungszeiten.

Membran	Kontaktwinkel [°] captive bubble			Benetzungszeit [s]		
A1(Plu 17R4)t3	41	±		328	±	
A5(Plu 17R4)t3	34	±	2	40	±	4
A1(Plu 25R2)t3	38	±	3	>400	±	
A1(Plu 31R1)t3	37	±	4	>400	±	
A5(Plu 31R1)t3	46	±	9	83	±	38
A1(Tet 90R4)t3	36	±	3	74	±	27
A1(Tet 90R4)t3h80	34	±	4	54	±	31
A1(Tet 90R4)t3h60	42	±	6	34	±	8
A3(Tet 90R4)t3	31	±	3	19	±	4
A5(Tet 90R4)t0,5	33	±	3	10	±	3
A5(Tet 90R4)t3	26	±	7	11	±	3
A1(Tet 150R1)t3	38	±	2	52	±	24

Die mit Abstand hydrophilsten Membranen mit den kürzesten Benetzungszeiten werden durch Modifikation mit dem Additiv Tet 90R4 erhalten. Tab. 5-9 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel und Benetzungszeiten.

Wie Abb. 5-22 zeigt werden durch Modifikation mit Tet 90R4 die hydrophilsten Membranen erzielt.

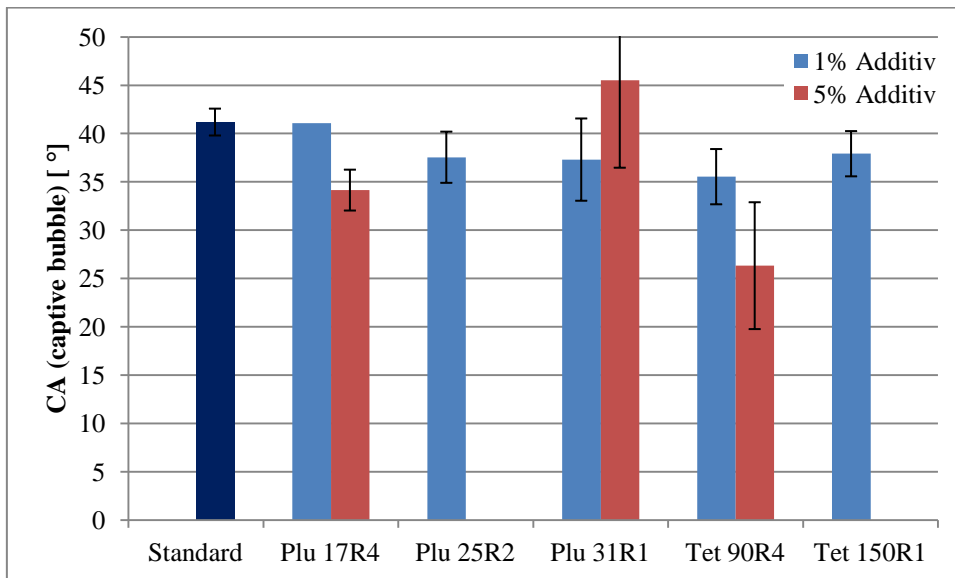


Abb. 5-22. Vergleich der Kontaktwinkel der Standard-Membran mit denen der Modifikationen.

Wie zuvor bei den Additiven mit „normaler“ Blockfolge ergeben sich bei hohem Additiv-Gehalt sehr kurze Benetzungszeiten, ebenso sind nur die Tetronics bei geringem Additiv-Gehalt effektiv. Tet 90R4 und Tet 904 zeigen einen sehr ähnlichen Effekt (vgl. Abb. 5-23).

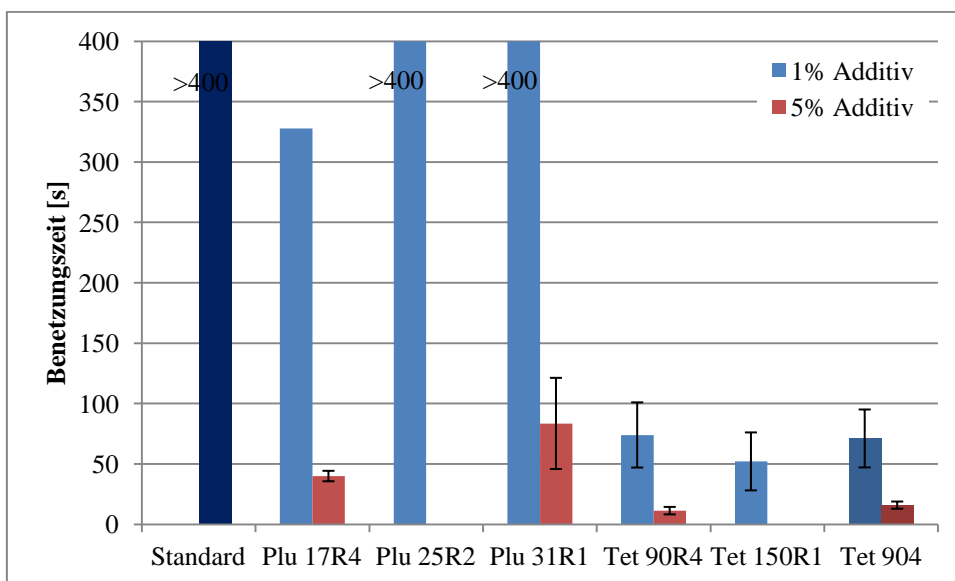


Abb. 5-23. Vergleich der Benetzungszeiten der Standard-Membran mit denen der Modifikationen.

5.6 Optimierung der Benetzungseigenschaften für das Additiv Tetronic 90R4

Von den untersuchten Additiven stellte sich Tet 90R4 als am effektivsten bezüglich der Hydrophilie und den Benetzungseigenschaften heraus. Um für die bestmöglichen Benetzungseigenschaften die optimalen Herstellungsbedingungen zu finden, wurden die wichtigsten Parameter bei der Herstellung wie die Additiv-Konzentration, die Expositionszeit und die Luftfeuchtigkeit systematisch variiert.

5.6.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Folgende Abb. 5-24 zeigt die Querschnitte und Oberflächen von mit Tet 90R4 modifizierten Membranen unter Variation des Additiv-Gehalts in der Gießlösung. Bei Betrachtung der Membran-Querschnitte sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Mit steigendem Additiv-Gehalt scheint die Porengröße an der Oberfläche etwas größer zu werden.

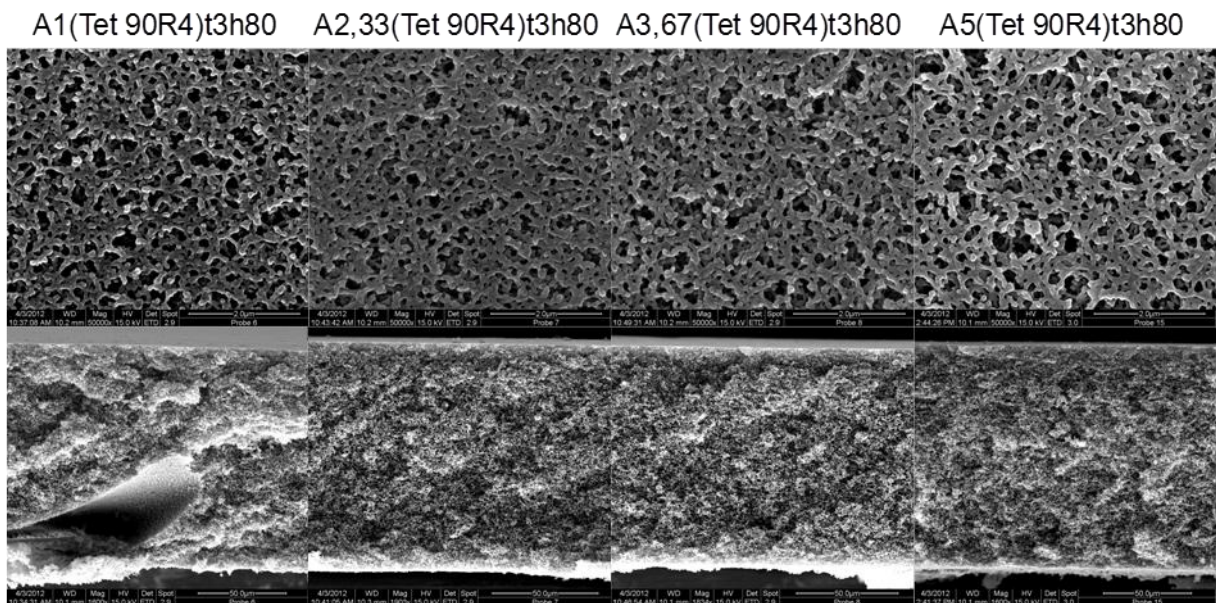


Abb. 5-24. Oberflächen und Querschnitte der Modifikationen mit Tet 90R4 unter Variation des Additiv-Gehalts (3 min Expositionszeit, 80 % RH).

Mit längeren Expositionszeiten werden die Oberflächen poröser und die Poren größer (vgl. Abb. 5-25). Die Membran-Querschnitte sind relativ ähnlich, außer bei der relativ kurzen Expositionszeit von 0,5 min, wobei die untere Hälfte des Querschnitts von Makrohohlräumen durchsetzt ist.

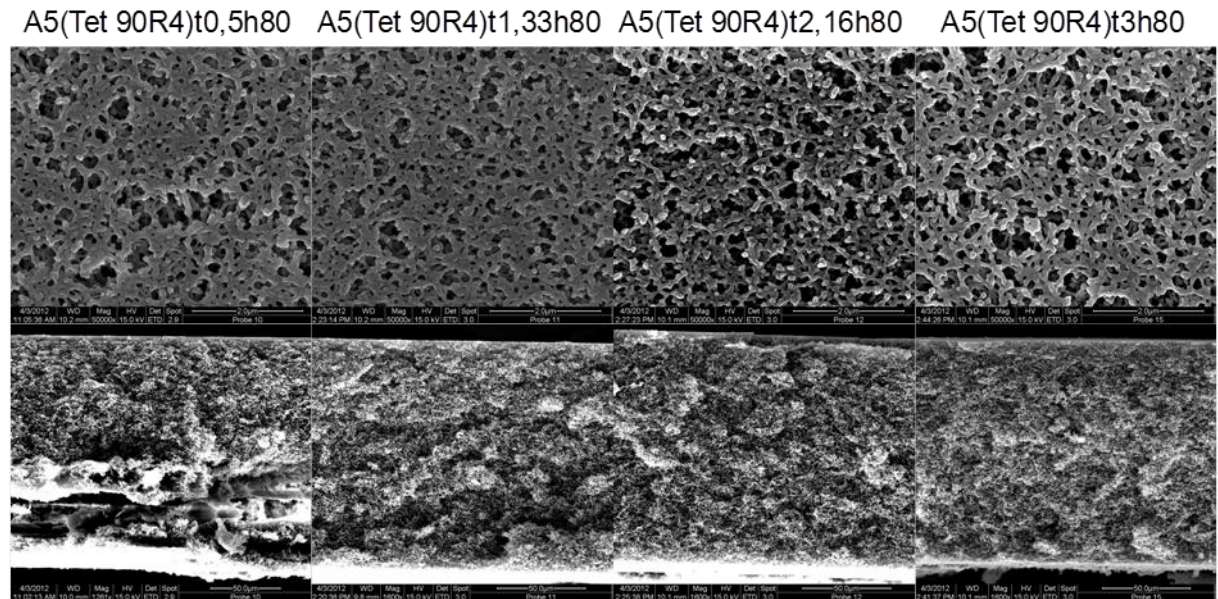


Abb. 5-25. Variation der Expositionszeit.

Bei Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit nimmt die Porengröße an der Oberfläche immer weiter ab (vgl. Abb. 5-26). Niedrige Luftfeuchtigkeiten von 60 – 70 % RH führen zu relativ unregelmäßigen Oberflächen. Neben relativ großen Poren liegen hier auch sehr kleine Poren vor. Die Querschnitte sehen relativ ähnlich aus. Auffällig ist eine Schicht von relativ kleinen Poren an der Oberfläche der bei 70 % RH hergestellten Membran, sowie eine relativ dichte Deckschicht mit etwas größeren Poren im Querschnitt bei der bei 90 % RH hergestellten Membran.

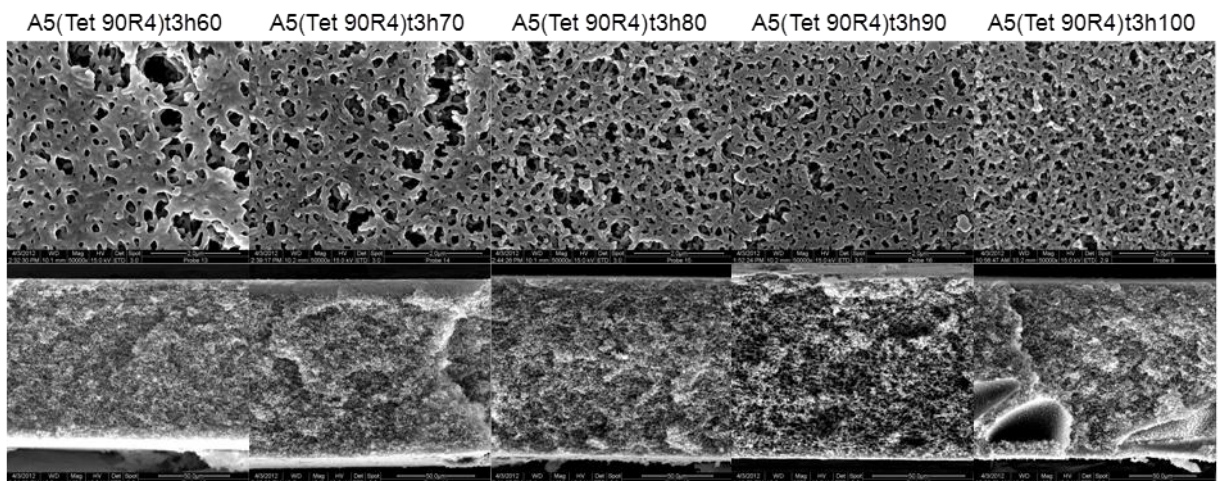


Abb. 5-26. Variation der relativen Luftfeuchtigkeit.

5.6.2 Permeabilität und Permporometrie

Die folgende Übersicht (Tab. 5-10) zeigt die Permeabilitäten, die mittleren sowie größten Porengrößen und die Membrandicken der Variationen mit Tet 90R4.

Tab. 5-10. Permeabilitäten, Porengrößen und Membrandicken.

Probe	Permeabilität [L/(h*bar*m ²)]	Standard- abweichung	Membran- dicke [μm]	Mittl. Poren- größe [μm]	Größte Poren- größe [μm]
A1(Tet 90R4)t3h80	15200	1200	111 ± 15	0,19	0,42
A2,33(Tet 90R4)t3h80	16100	1400	110 ± 13	0,18	0,35
A3,67(Tet 90R4)t3h80	16800	1000	110 ± 14	0,20	0,41
A5(Tet 90R4)t3h80	17100	1300	110 ± 15	0,18	0,41
A5(Tet 90R4)t0,5h80	20500	3000	123 ± 18	0,22	0,44
A5(Tet 90R4)t1,33h80	16700	700	113 ± 11	0,19	0,41
A5(Tet 90R4)t2,17h80	16500	300	111 ± 15	0,18	0,42
A5(Tet 90R4)t3h60	20700	2100	109 ± 12	0,24	0,82
A5(Tet 90R4)t3h70	19200	1200	111 ± 16	0,21	0,64
A5(Tet 90R4)t3h90	15700	500	115 ± 11	0,19	0,41
A5(Tet 90R4)t3h100	9800	800	115 ± 14	0,17	0,68

Höhere Additiv-Konzentrationen führen hier zu höherer Permeabilität (vgl. Abb. 5-27), die Porengrößen liegen dagegen in einem recht engen Fenster von 0,18 - 0,20 μm.

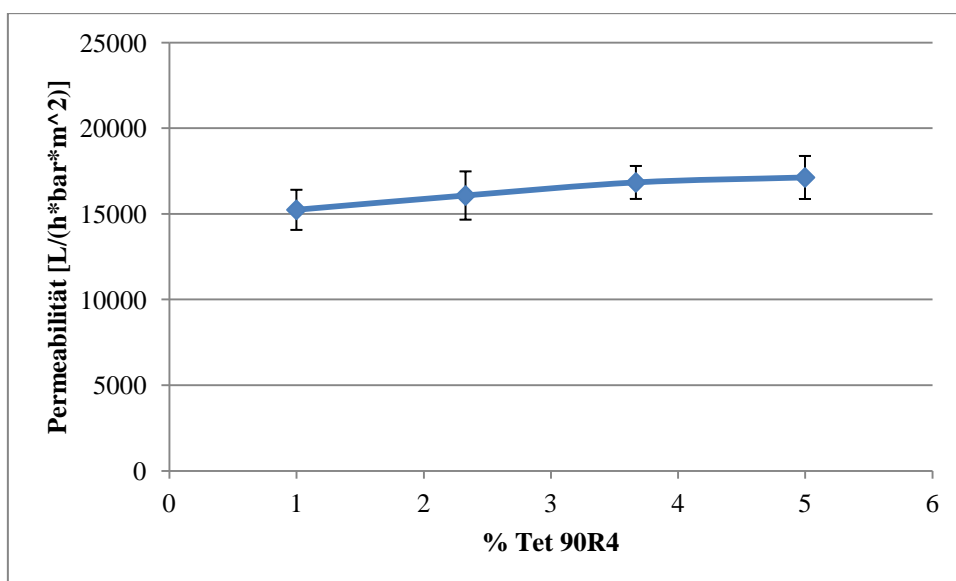


Abb. 5-27. Einfluss des Tet 90R4-Gehalts auf die Permeabilität bei 3 min Expositionszeit und 80 % rel. Feuchte.

Kurze Expositionszeiten von 0,5 min sowie niedrige Luftfeuchtigkeiten scheinen zu größeren Poren und damit höheren Flüssen zu führen (vgl. Abb. 5-28).

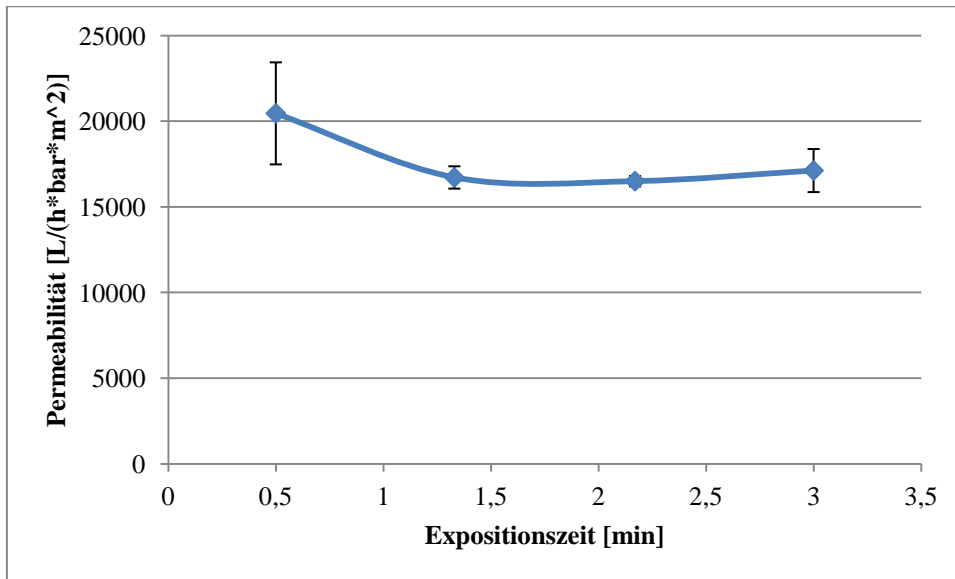


Abb. 5-28. Abhängigkeit der Permeabilität von der Expositionszeit bei 5% Tet 90R4 und 80 % rel. Feuchte.

Wie die folgende Abb. 5-29 zeigt, nimmt die Permeabilität mit erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit bei der Membranherstellung relativ stark ab. Dies korreliert gut mit den mittleren Porengrößen, die mit Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit abnehmen (vgl. Tab. 5-10).

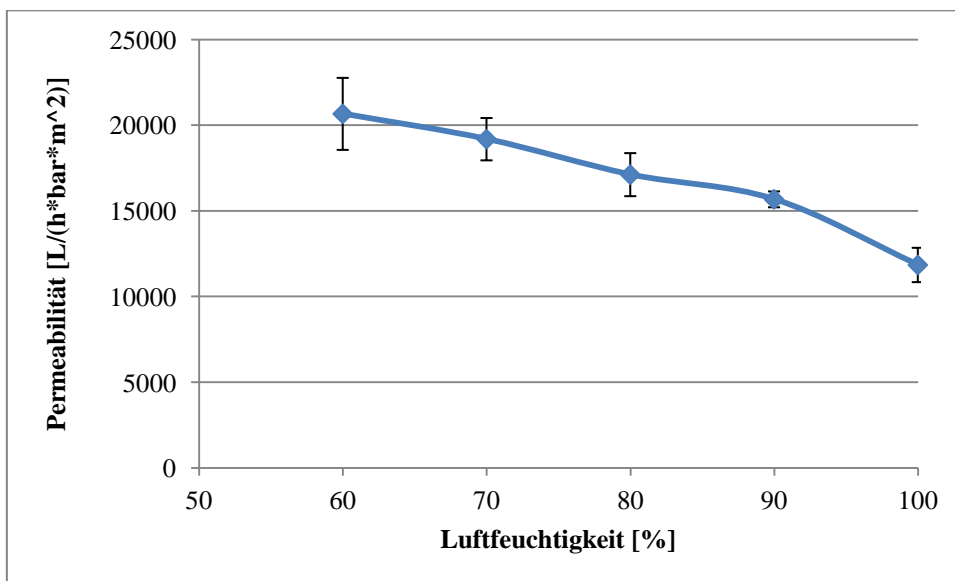


Abb. 5-29. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Permeabilität bei 5% Tet 90R4 und 3 min Expositionszeit.

5.6.3 Benetzungseigenschaften

Tab. 5-11 zeigt die Kontaktwinkel (captive bubble) und die Benetzungseigenschaften der Variationen bezüglich der Optimierung mit dem Additiv Tet 90R4.

Tab. 5-11. Kontaktwinkel und Benetzungszeiten.

Membran	CA [°]	Fehler [°]	Benetzungszeit [s]	Fehler [s]
A1(Tet 90R4)t3h80	33	5	29	18
A2,33(Tet 90R4)t3h80	36	3	17	5
A3,67(Tet 90R4)t3h80	38	5	14	4
A5(Tet 90R4)t3h80	29	4	16	8
A5(Tet 90R4)t0,5h80	33	4	11	3
A5(Tet 90R4)t1,33h80	34	7	13	5
A5(Tet 90R4)t2,17h80	33	2	14	5
A5(Tet 90R4)t3h60	31	4	9	2
A5(Tet 90R4)t3h70	25	2	12	4
A5(Tet 90R4)t3h90	24	2	10	4
A5(Tet 90R4)t3	26	7	11	3

Wie Abb. 5-30 zeigt sind für eine gute Benetzung bzw. hohe Hydrophile hohe Additiv-Gehalte nötig.

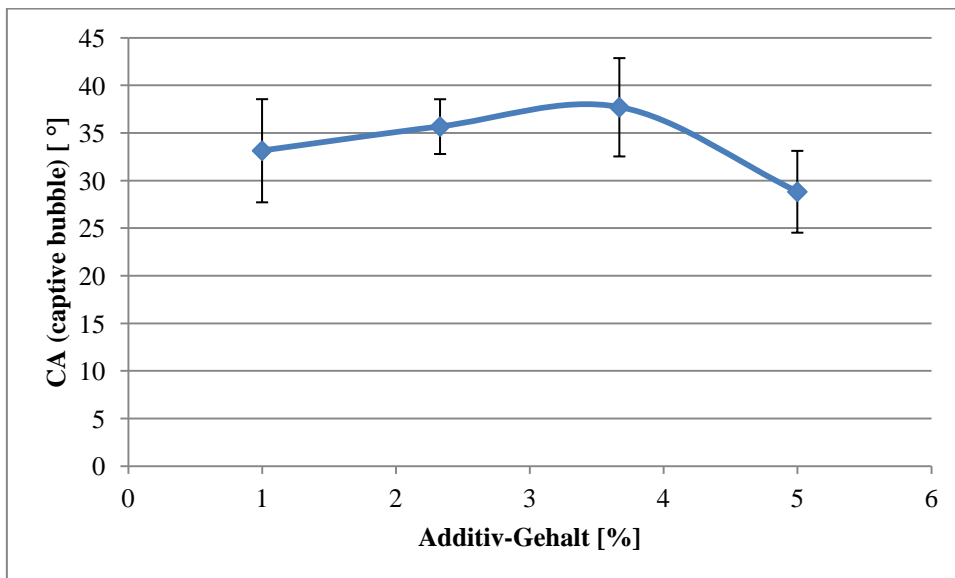


Abb. 5-30. Einfluss des Tet 90R4-Gehalts auf den Kontaktwinkel bei 3 min Expositionszeit und 80 % rel. Feuchte.

Bei Variation der Expositionszeit zeigt der resultierende Kontaktwinkel keinen eindeutigen Trend (vgl. Abb. 5-31). Bei 3 min wird der kleinste Kontaktwinkel gemessen.

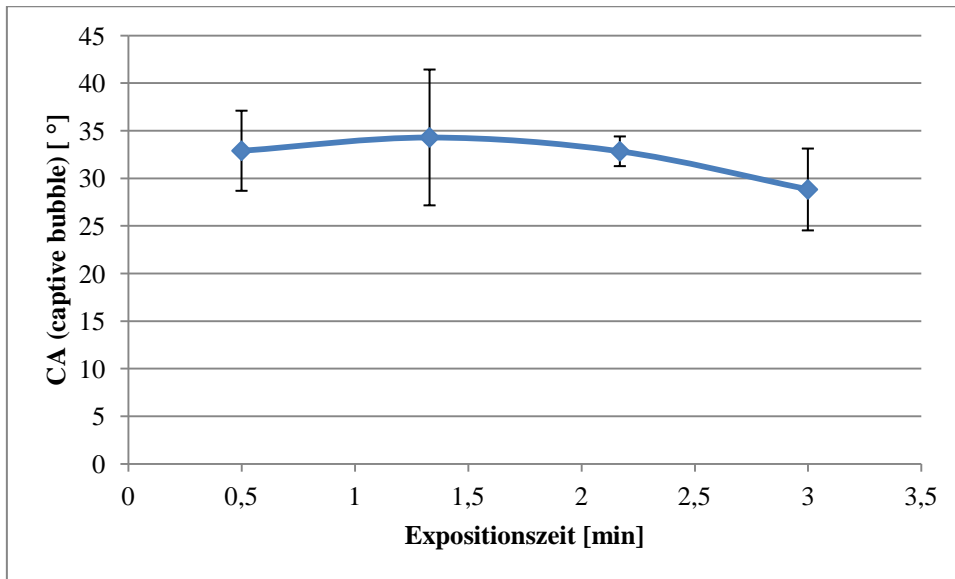


Abb. 5-31. Einfluss der Expositionszeit auf den Kontaktwinkel bei 5% Tet 90R4 und 80 % rel. Feuchte.

Ebenso gibt es keinen klaren Trend des Kontaktwinkels bei Variation der Luftfeuchtigkeit, wie die folgende Abb. 5-32 zeigt.

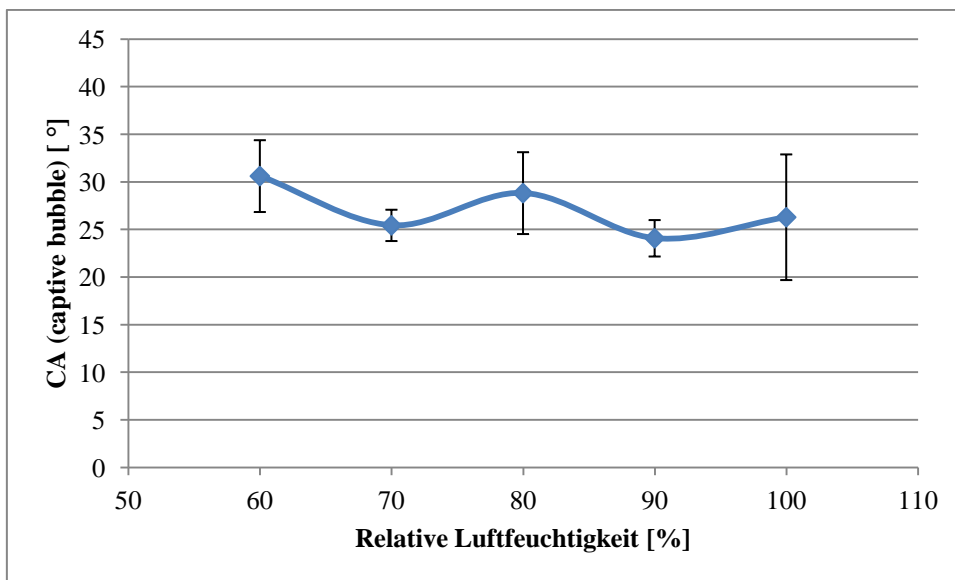


Abb. 5-32. Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Kontaktwinkel bei 5 % Tet 90R4 und 3 min Expositionszeit.

Mit steigendem Additiv-Gehalt sinkt die Benetzungszeit (vgl. Abb. 5-33). Die Porengröße wird hier auch gezeigt, da sie auch einen Einfluss auf die Benetzungszeit haben kann, denn größere Poren begünstigen die Benetzung.

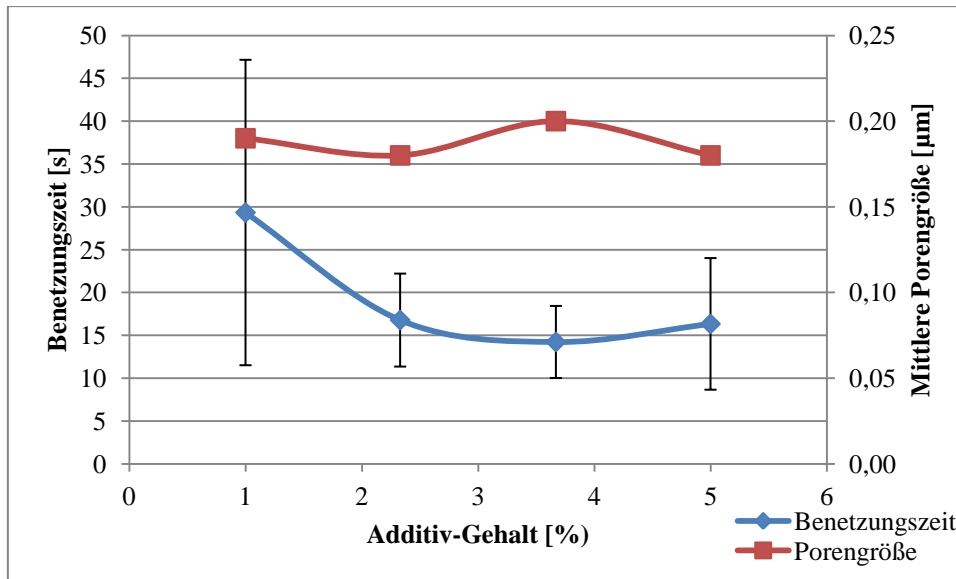


Abb. 5-33. Einfluss des Tet 90R4-Gehalts auf die Benetzungszeit bei 3 min Expositionszeit und 80 % rel. Feuchte.

Wie Abb. 5-34 zeigt, führen kürzere Expositionszeiten in feuchter Atmosphäre zu einer schnelleren Benetzung.

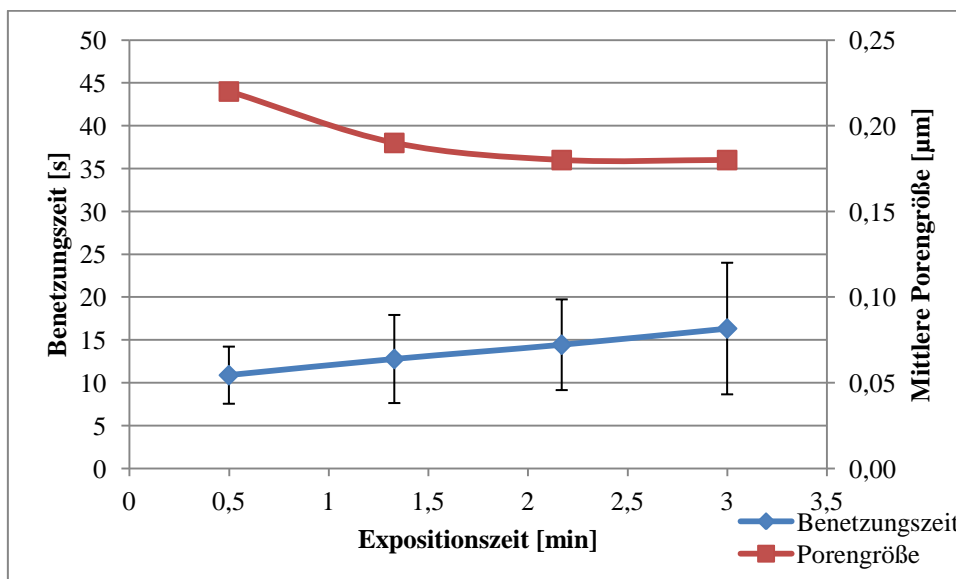


Abb. 5-34. Einfluss der Expositionszeit auf die Benetzungszeit bei 5% Tet 90R4 und 80 % rel. Feuchte.

5.7 Membranen in Richtung MicroPES analoger Rezepturen

Bei den ersten Versuchen in Richtung MicroPES analoger Rezepturen wurde zunächst versucht die Rezeptur des Herstellers im Labor zu reproduzieren. Die Bildung von

Makroporen und die damit ermöglichte Benetzbarkeit der hergestellten Membranen konnten nur bei Anwesenheit des Nicht-Lösers TEG in der Gießlösung beobachtet werden. Im Vergleich zur etablierten Membranherstellungsmethode mit hohem TEG-Gehalt (55 – 60 %) scheint aber eine Reduktion des TEG-Anteils auf ~ 20 % in den Gießlösungen möglich zu sein. Daher sollte das NMP-System unter Minimierung des TEG-Gehalts sowie mit höheren Polymer- und Additiv-Gehalten mit Fokus auf dem Additiv Tet 90R4 weitergeführt werden.

5.7.1 Charakterisierungen

Die folgende Tab. 5-12 zeigt die Ergebnisse der wichtigsten Charakterisierungen der Membranen in Richtung MicroPES analoger Rezepturen. Die Herstellungsbedingungen werden in den folgenden Grafiken dargestellt.

Tab. 5-12. Charakterisierungen.

Membran	Membran- dicke [μm]	Mittl. Poren- größe [μm]	Größte Poren- größe [μm]	Permeabilität [$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{h})$]	Kontaktwinkel [$^\circ$] captive bubble			Benetzungs- zeit [s]	
Tet 90R4 (002)	109 \pm 15	0,19	0,56	16700 \pm 1400	49	\pm	18	37	\pm 16
Tet 90R4 (006)	71 \pm 18	0,18	0,9	16500 \pm 1600	50	\pm	5	82	\pm 41
Tet 90R4 (007)	57 \pm 6	0,48	0,86	16400 \pm 2100	53	\pm	10	133	\pm 55
Tet 90R4 (009)	63 \pm 11	0,38	0,77	16600 \pm 4500	55	\pm	10	97	\pm 42
Tet 90R4 (011)	88 \pm 24	0,09	0,35	2600 \pm 2800	57	\pm	6	84	\pm 15
Tet 90R4 (012)	71 \pm 17	0,2	0,42	7000 \pm 1800	65	\pm	15	67	\pm 39
Tet 90R4 (013)	58 \pm 9	0,32	0,67	8800 \pm 3100	61	\pm	11	154	\pm 81
Tet 90R4 (014)	52 \pm 3	0,27	0,59	64200 \pm 8700	59	\pm	8	133	\pm 55
Tet 90R4 (015)	169 \pm 32	0,09	0,97	2000 \pm 1400	43	\pm	18	52	\pm 36
Tet 90R4 (016)	154 \pm 40	0,09	0,39	5000 \pm 4300	43	\pm	13	52	\pm 21
Tet 90R4 (017)	155 \pm 36	0,09	0,57	4600 \pm 2700	56	\pm	7	43	\pm 12
Tet 90R4 (018)	134 \pm 28	0,29	0,53	12000 \pm 5500	53	\pm	7	68	\pm 51

Die Messungen bezüglich der Permeabilität, der Kontaktwinkel und der Benetzungszeiten zeigen sehr große Abweichungen. Es werden zum Teil ähnliche Permeabilitäten und Porengrößen wie bei den früheren Modifikationen gefunden, wie z.B. bei den Proben Tet 90R4 (002) und (006), aber erzielte Hydrophilie und Benetzbarkeit sind hier signifikant schlechter.

5.7.2 Einfluss der Expositionszeit

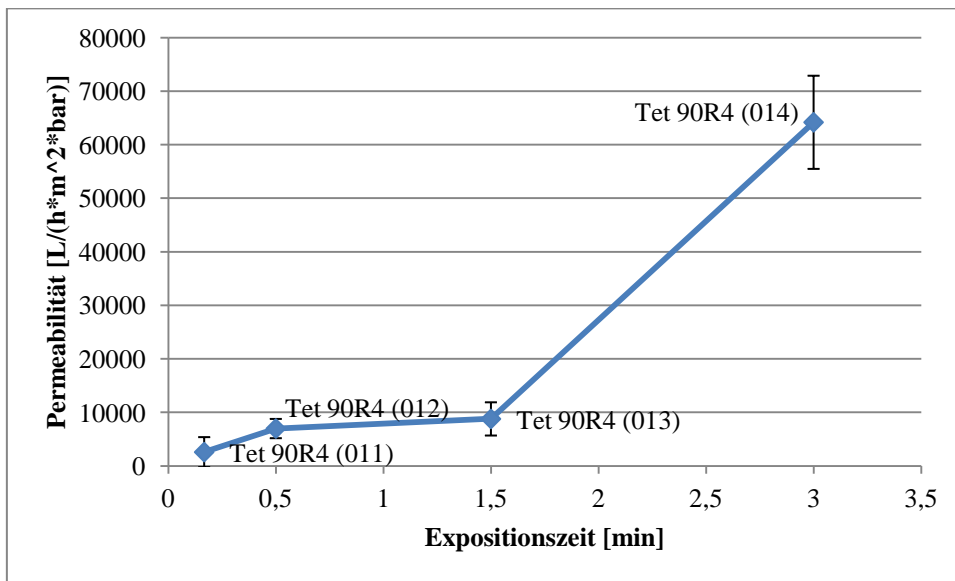


Abb. 5-35. Einfluss der Expositionszeit auf die Permeabilität für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 150 µm Rakelspalt.

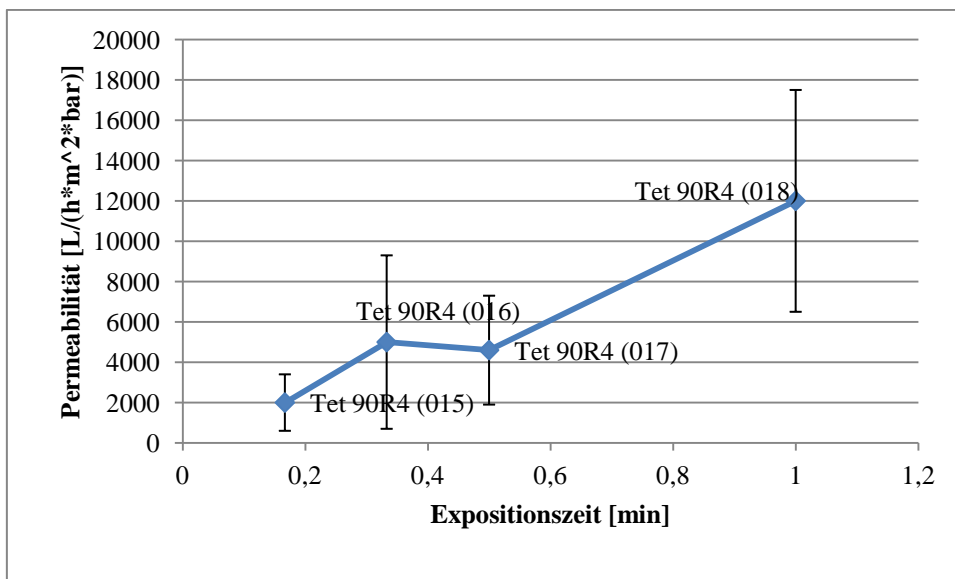


Abb. 5-36. Einfluss der Expositionszeit auf die Permeabilität für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 200 µm Rakelspalt.

Es zeigen sich wieder die allgemein bekannten Trends aus den vorherigen Modifikationen, wo eine Erhöhung der Expositionszeit ebenfalls zu höheren Flüssen führt. Abb. 5-35 zeigt den Einfluss der Expositionszeit auf die Permeabilität, wobei die Membranen mit 150 µm Rakelspalt gezogen wurden. Werden die Membranen dagegen mit 200 µm Rakelspalt gezogen, so ist ein ähnlicher Trend zu beobachten, aber mit weitaus geringeren Permeabilitäten (vgl. Abb. 5-36).

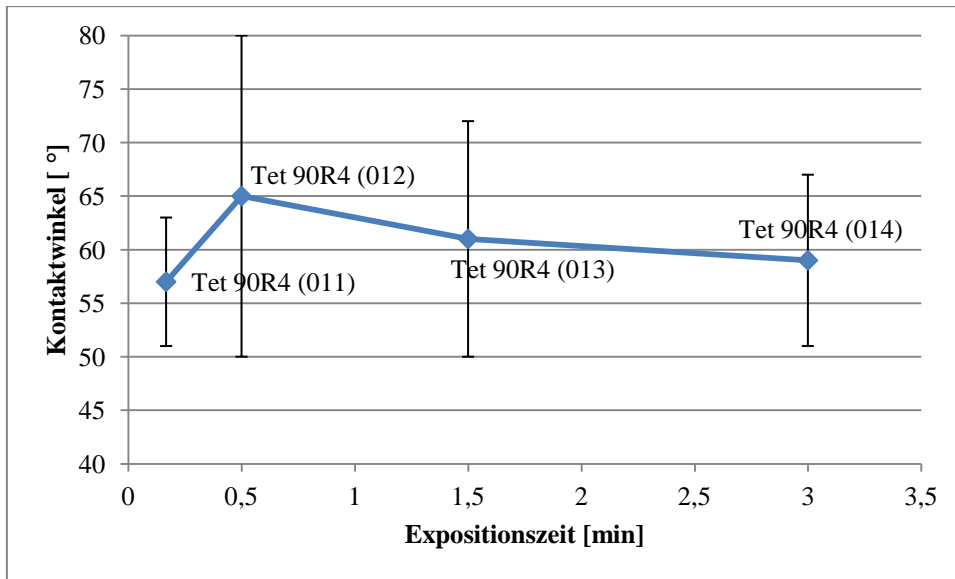


Abb. 5-37. Einfluss der Expositionszeit auf den Kontaktwinkel für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 150 µm Rakelspalt.

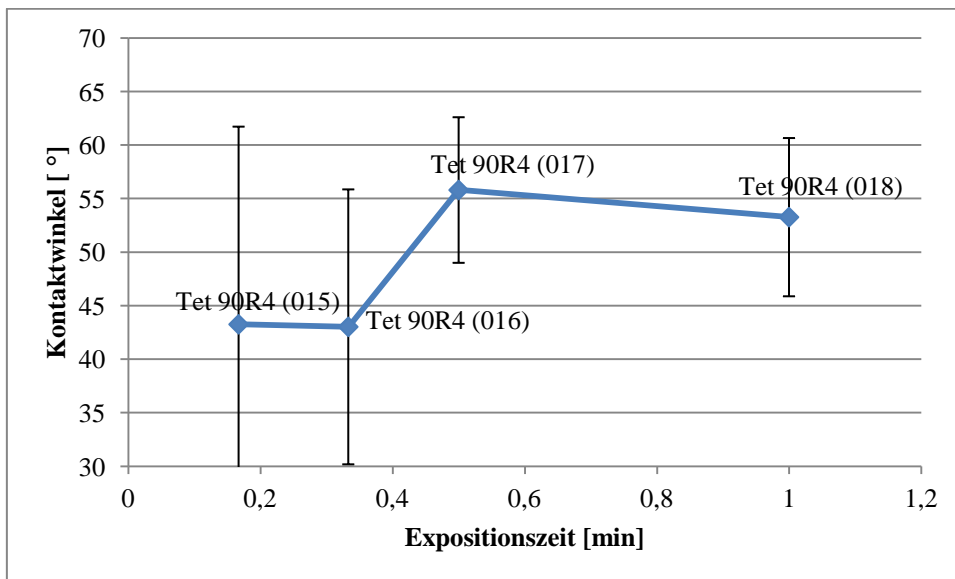


Abb. 5-38. Einfluss der Expositionszeit auf den Kontaktwinkel für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 200 µm Rakelspalt.

In Bezug auf den Kontaktwinkel lässt sich bei einem Rakelspalt von 150 µm kein besonderer Einfluss der Expositionszeit erkennen (vgl. Abb. 5-37). Bei Einsatz eines Rakelspalts von 200 µm und kurzen Expositionszeiten werden kleinere Kontaktwinkel gefunden (vgl. Abb. 5-38). Für längere Expositionszeiten werden bei einem Rakelspalt von 150 µm verlängerte Benetzungszeiten gefunden (vgl. Abb. 5-39). Allerdings sind die Abweichungen der Messwerte relativ hoch, so dass man bei 200 µm Rakelspalt keinen klaren Trend erkennen kann (vgl. Abb. 5-40). Der größere Rakelspalt führt dennoch zu hydrophileren und besser benetzbaren Membranen.

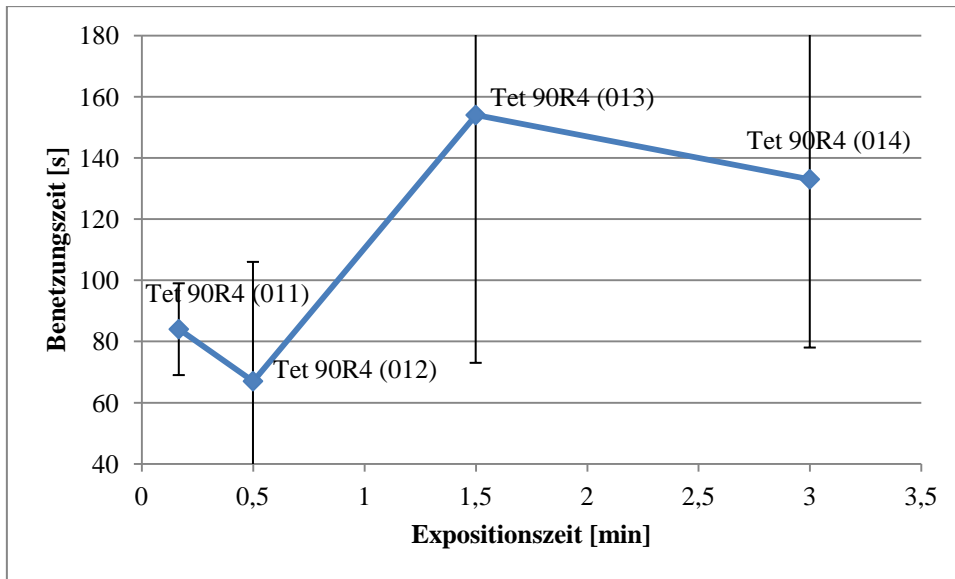


Abb. 5-39. Einfluss der Expositionszeit auf die Benetzungszeit für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 150 µm Rakelspalt.

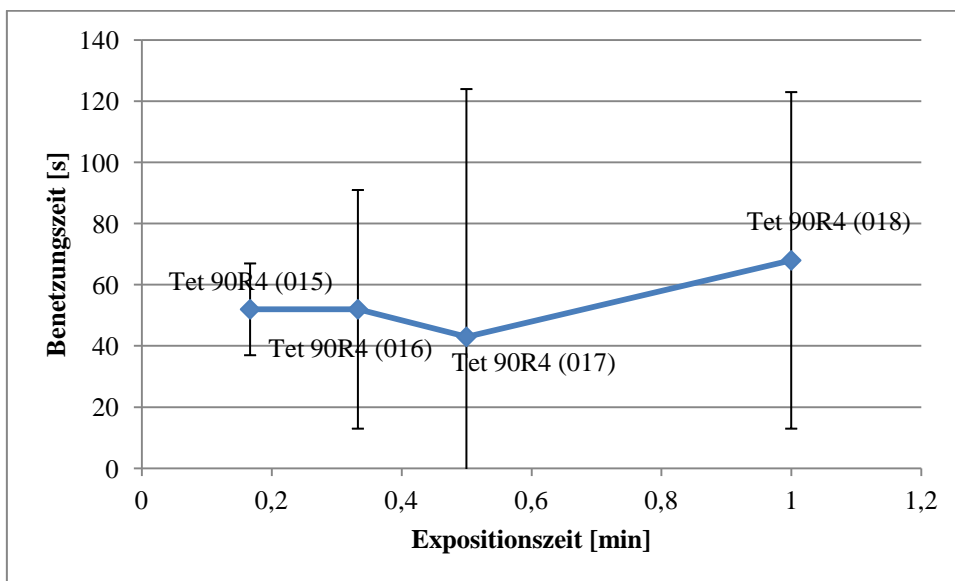


Abb. 5-40. Einfluss der Expositionszeit auf die Benetzungszeit für Membranen der Zusammensetzung PES/TEG/NMP/Additiv = 16/15/54/15 und 200 µm Rakelspalt.

Analoge Variationen mit Plu L64 als Additiv liefern ähnliche Ergebnisse mit schlechteren Benetzungseigenschaften und geringerer Hydrophilie.

5.7.3 Reproduzierbarkeit

Um einen Vorschlag bezüglich Rezeptur und Herstellungsparametern für die Umsetzung eines Pilotversuchs machen zu können, wurden zum einen die Reproduzierbarkeit der

Membranen überprüft und zum anderen kleine Variationen für die vielversprechendste Rezeptur getestet. Folgende Tab. 5-13 zeigt die entsprechenden Herstellungsparameter. Es wurde bei Raumtemperatur gefällt.

Tab. 5-13. Herstellungsbedingungen.

Membran	Zusammensetzung [wt%]				rel. Luft- feuchte [%]	T (Klima) [°C]	Rakelspalt [µm]	Expositions- zeit [min]
	PES	TEG	NMP	Additiv				
Tet 90R4 (002)* t=3min	13,33	8,33	58,33	20	80	40	200	3
Tet 90R4 (002) t=3min	13,33	8,33	58,33	20	80	40	200	3
Tet 90R4 (002) t=2min	13,33	8,33	58,33	20	80	40	200	2
Tet 90R4 (002) t=4min	13,33	8,33	58,33	20	80	40	200	4

* vielversprechendste Rezeptur

Tab. 5-14 zeigt die Ergebnisse der wichtigsten Charakterisierungen der Variationen. Die mit 3 min Expositionszeit reproduzierte Membran weist signifikante Unterschiede zur Vergleichsmembran auf (vgl. 1. u. 3. Zeile).

Tab. 5-14. Charakterisierungen.

Membran	Membran- dicke [µm]	Poren- größe [µm]	Bubble point [µm]	Permeabilität [L/(m ² *bar*h)]	Benetzungs- zeit [s]
Tet 90R4 (002)* t=3min	109 ± 15	0,19	0,56	16700 ± 1400	37 ± 16
Tet 90R4 (002) t=3min	88 ± 14	0,78	0,96	25800 ± 4900	61 ± 32
Tet 90R4 (002) t=2min	77 ± 6	0,73	1,2	31000 ± 1800	77 ± 68
Tet 90R4 (002) t=4min	105 ± 17	0,51	0,96	15200 ± 16000	125 ± 54

* vielversprechendste Rezeptur

Die Ergebnisse weisen insgesamt hohe Standardabweichungen auf. Die REM-Aufnahmen dieser Membranen zeigen (Abb. 5-41), dass eine Morphologie ähnlich der MicroPES-Membranen, mit großen Poren und relativ geringer Porosität an der Oberfläche sowie leicht asymmetrischer Querschnitts-Struktur, erzielt werden kann.

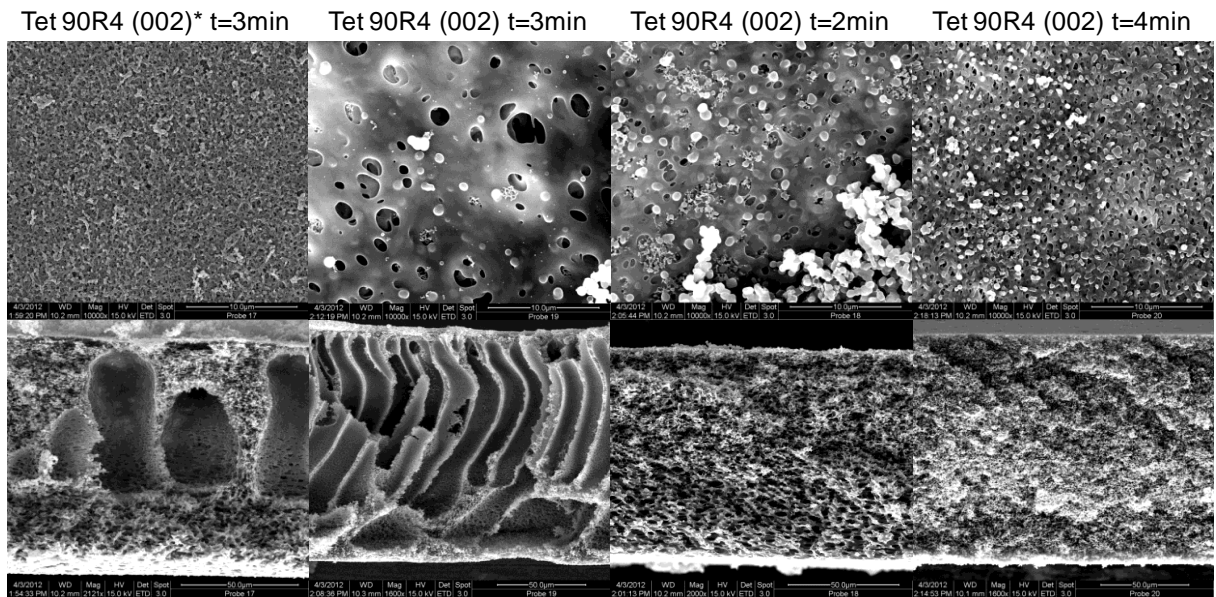


Abb. 5-41. Oberflächen und Querschnitte der Variationen bezüglich der Reproduzierbarkeit.

5.8 Spezielle Charakterisierungen bezüglich der Benetzungseigenschaften

Um die Benetzungseigenschaften und die Hydrophilie der Membranen besser bewerten zu können, wurden zusätzlich zu den Messungen von Kontaktwinkeln und Benetzungszeiten speziellere Methoden wie die Permporometrie mit Wasser und die Bestimmung des „internen“ Kontaktwinkels für ausgewählte Proben durchgeführt.

5.8.1 Permporometrie mit Wasser

Die mit Wasser benetzten Membranen werden bei höheren Drücken entnetzt, als wenn sie mit der gut benetzenden Flüssigkeit Galwick benetzt werden würden (vgl. Abb. 5-42). Mit Wasser als Benetzungsmittel werden die mit Hilfe der Laplace-Gleichung unter Annahme vollständiger Benetzung der Membranporen berechneten Porengrößen zu höheren Werten verschoben (vgl. Abb. 5-43). Die Porengrößenverteilungen werden mit Wasser enger.

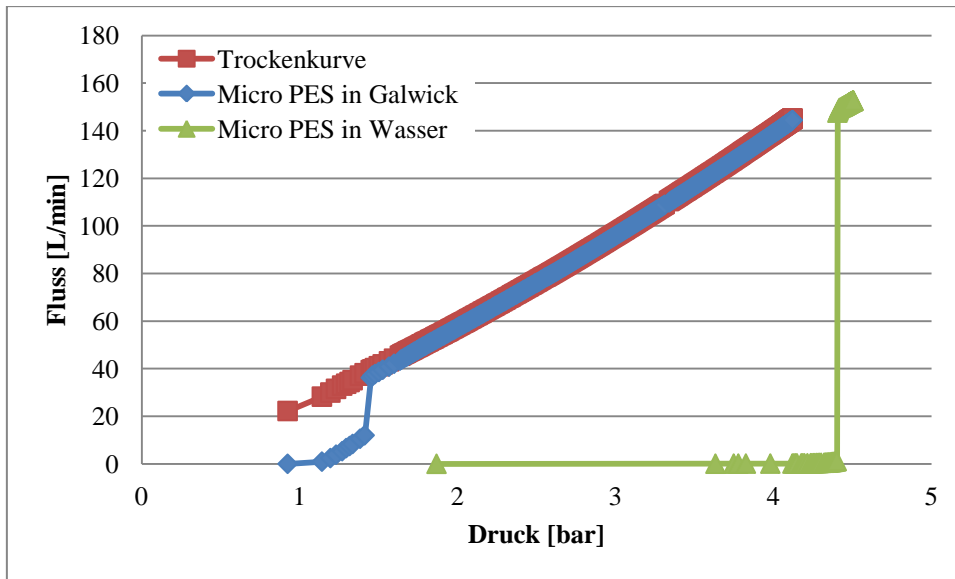


Abb. 5-42. Druck-Fluss-Kurve von Micro PES 2F in Galwick bzw. Wasser.

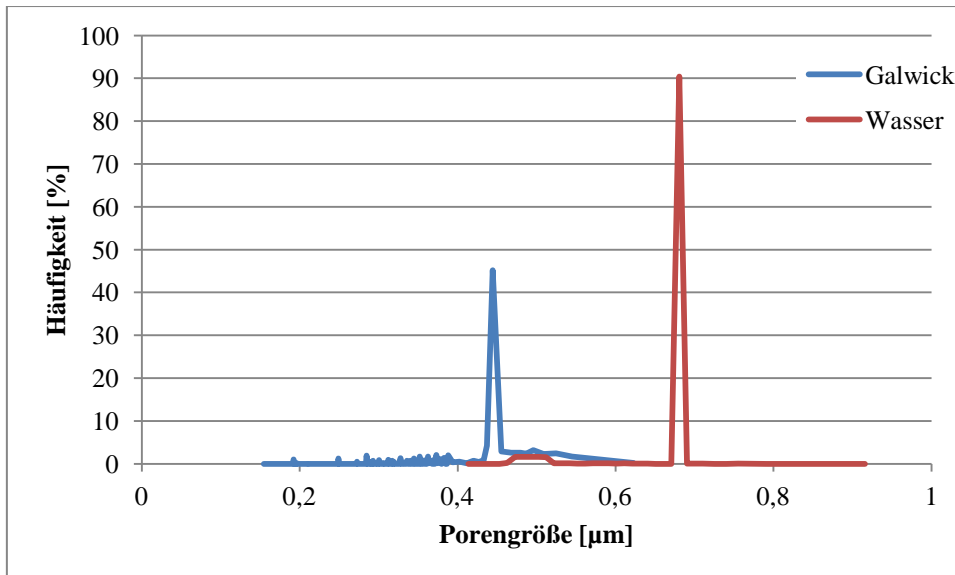


Abb. 5-43. Porengrößenverteilungen von MicroPES 2F in Galwick bzw. Wasser.

Tab. 5-15 zeigt die mittels Galwick bzw. Wasser als Benetzungsmittel bestimmten Porengrößen und die daraus abgeleiteten Werte der Hydrophilie im Vergleich. Als Referenz dient hier ebenfalls die MicroPES 2F-Membran. Zusätzlich wurden eine hydrophobe Accurel PP 2E HF-Membran und eine hydrophile Pall GH hydrophilic PP-Membran untersucht, um die Ergebnisse besser bewerten zu können. Allgemein werden mit Wasser signifikant größere Porengrößen berechnet als beim Einsatz von Galwick. Mit den Modifikationen kann eine ähnliche Hydrophilie erreicht werden wie bei den hydrophilen kommerziellen Membranen.

Tab. 5-15. Vergleich der Porengrößen in Galwick bzw. Wasser und der Hydrophilie.

Membran	Mittel-Fluss-Porengröße [μm]		Hydrophilie
	Galwick	Wasser	[%]
MicroPES 2F	0,45	0,65	68,3
Standard t3	0,13	Keine Entnetzung	
A5(Plu L64)t3	0,21	0,51	42,0
A5(Tet 90R4)t3h60	0,25	0,79	31,3
A5(Tet 90R4)t3h80	0,18	0,64	28,4
Tet 90R4 (002)	0,20	0,54	36,1
Tet 90R4 (006)	0,20	0,92	21,6
Tet 90R4 (007)	0,52	0,82	63,7
Tet 90R4 (009)	0,39	0,56	69,3
Tet 90R4 (012)	0,21	0,49	43,2
Tet 90R4 (013)	0,29	0,88	32,7
Tet 90R4 (014)	0,33	1,10	29,5
Accurel PP 2E HF	0,36	1,52	23,8
Pall GH hydrophilic PP	0,52	0,79	65,7

5.8.2 „Interner“ Kontaktwinkel

Die ursprüngliche Methode zur Bestimmung des „internen“ Kontaktwinkels (ICA) sah einen Vergleich der Blaspunkt-Drücke vor. Für die kommerziellen Referenzproben wurde der ICA zunächst mittels der Blaspunkt-Drücke (vgl. Tab. 5-16) bestimmt, um einen Vergleich mit der Bestimmung mittels der Mittel-Fluss-Porengrößen (vgl. Tab. 5-17) ziehen zu können.

Tab. 5-16. ICA aus Blaspunkt-Druck-Daten.

Membran	Galwick BPD [μm]	Galwick BPP [bar]	Wasser BPP [bar]	ICA [°]	Hydrophilie [%]
MicroPES 1F	0,36	1,81	3,18	56	40
MicroPES 2F	0,62	1,14	4,08	0	95
Pall GH hydrophilic PP	0,80	0,81	3,53	0	97
Accurel PP 2E HF	0,79	0,82	1,73	62	47

BPD: Blaspunkt-Porendurchmesser, BPP: Blaspunkt-Porendruck

Die Bestimmung mittels Blaspunkt-Druck führt zu nahezu 100 % Hydrophilie und je einem ICA von 0 bei den Membranen MicroPES 2F und Pall GH hydrophilic PP. Auffällig ist, dass die sehr hydrophobe Membran Accurel PP 2E HF einen Wert von 47 % Hydrophilie erreicht, d.h. entsprechend dieser Methode würde hier eine hydrophile Membran vorliegen.

Tab. 5-17. ICA aus Mittelfluss-Porendruck-Daten.

Membran	Galwick MFPD [µm]	Galwick MFPP [bar]	Wasser MFPP [bar]	ICA [°]	Hydrophilie [%]
MicroPES 1F	0,30	2,13	3,25	62	34
MicroPES 2F	0,45	1,42	4,40	17	68
Pall GH hydrophilic PP	0,52	1,23	3,63	23	66
Accurel PP 2E HF	0,36	1,77	1,89	71	24

MFPD: Mittelfluss-Porendurchmesser, MFPP: Mittelfluss-Porendruck

Tab. 5-18. „Interner“ Kontaktwinkel.

Membran	Galwick MFPD [µm]	Wasser MFPP [bar]	Galwick MFPP [bar]	ICA [°]	Hydro- philie [%]	CA (captive bubble) [°]	Benetzungs- zeit [s]
Standard t3	0,13	*	4,89			41	>400
A5(Plu L64)t3	0,21	5,64	2,96	54	42	43	251
A5(Tet 90R4)t3h60	0,25	3,66	2,6	64	31	31	9
A5(Tet 90R4)t3h80	0,18	4,49	3,51	67	28	29	16
Plu L64 (009)	0,35	3,23	1,85	57	39	67	144
Tet 90R4 (002)	0,20	5,30	3,26	60	36	49	37
Tet 90R4 (006)	0,20	3,15	3,23	72	22	50	82
Tet 90R4 (007)	0,52	3,50	1,22	27	64	53	133
Tet 90R4 (009)	0,39	5,15	1,65	14	69	55	97
Tet 90R4 (012)	0,21	5,89	3,03	53	43	65	67
Tet 90R4 (013)	0,29	3,29	2,24	63	33	61	154
Tet 90R4 (014)	0,33	2,61	1,96	66	30	59	133

* keine Entnetzung bis 7 bar

Im Vergleich zur Bestimmung der Hydrophilie mittels Blaspunkt-Druck sind die Werte bei der Bestimmung mittels Mittelfluss-Porendruck weitaus geringer, wobei die MicroPES-Membran mit 68 % die höchste Hydrophilie aufweist. Die Accurel-Membran erscheint hier

mit 24 % Hydrophilie und einem ICA von 71 ° deutlich hydrophober. Dagegen ist bei MicroPES 1F der Hydrophilie-Wert auf 34 % gesunken. Es werden allgemein höhere Werte für den ICA beobachtet.

Zwischen dem „inneren“ und äußeren Kontaktwinkel (captive bubble) ist im Allgemeinen kein direkter Zusammenhang zu erkennen (Tab. 5-18). Kleine ICA bzw. höhere Hydrophilie führen zu kürzeren Benetzungszeiten. Es ist kein Zusammenhang zwischen Porengröße und Hydrophile zu erkennen. Die Membran Tet 90R4 (009) weist bei dieser Methode mit 69 % eine ähnliche Hydrophilie wie die hydrophilen kommerziellen Membranen MicroPES 2F und Pall GH hydrophilic PP auf.

5.9 Diffusionsfluss nach Benetzung

Mit Tet 90R4 als Additiv werden tendenziell Membranen mit geringerem Diffusionsfluss erhalten (vgl. Abb. 5-44).

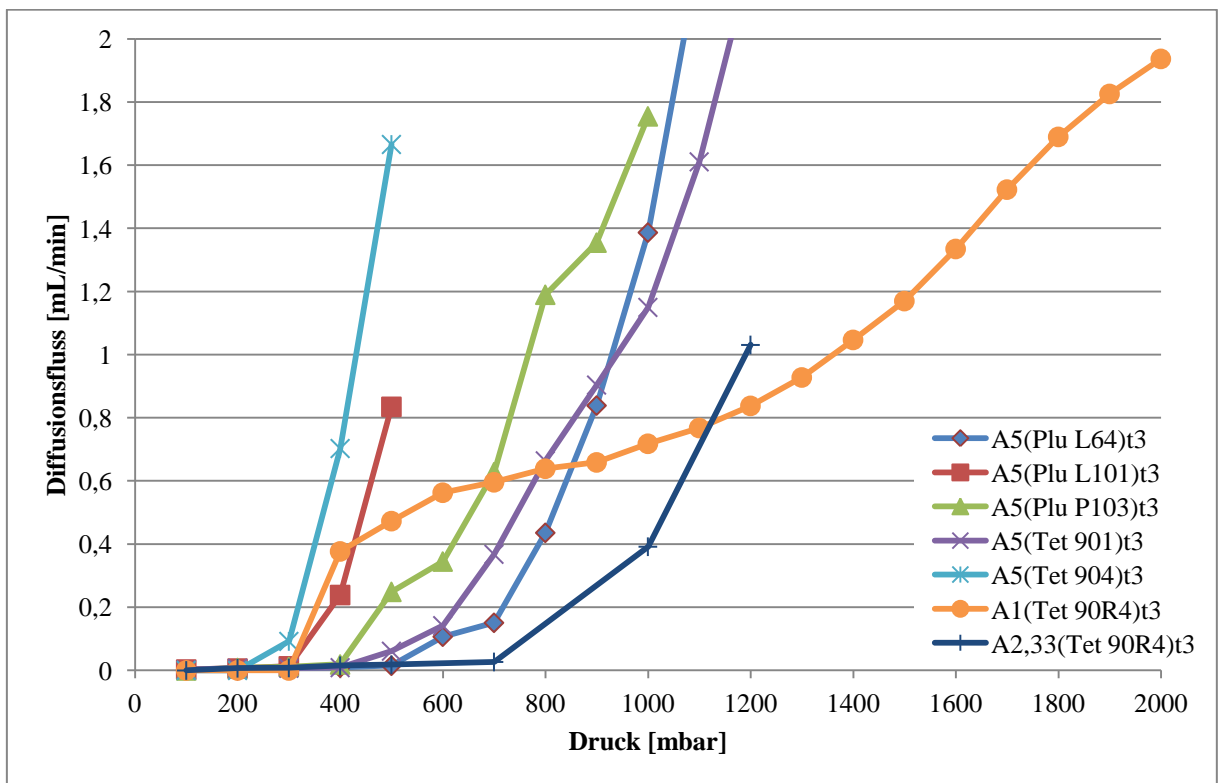


Abb. 5-44. Diffusionsfluss in Abhängigkeit vom angelegten Druck.

Dagegen weisen die Membranen mit anisotroper Struktur (Modifizierungen mit Plu L101 und Tet 901) einen höheren Diffusionsfluss auf. Die Werte der Referenz-Membran MicroPES 2F

(0,03 - 0,10 mL / min bei 2,8 bar), gemessen unter identischen Bedingungen, werden bei weitem nicht erreicht. Fehlstellen in den Membranen können nicht ausgeschlossen werden.

Die Messung des Diffusionsflusses mittels PMI schien möglich. Zur Prüfung wurde zunächst ein Dichtigkeitstest durchgeführt, d.h. eine Metallscheibe als nicht-permeable Probe wurde in die Probenkammer eingebaut. Bei niedrigen Flüssen scheint die Messung ungenau zu sein, so dass sich im Druckbereich unterhalb des Blaspunktes erhebliche Schwankungen des Gasflusses mit 0 – 70 ml / min zeigen (vgl. Abb. 5-45).

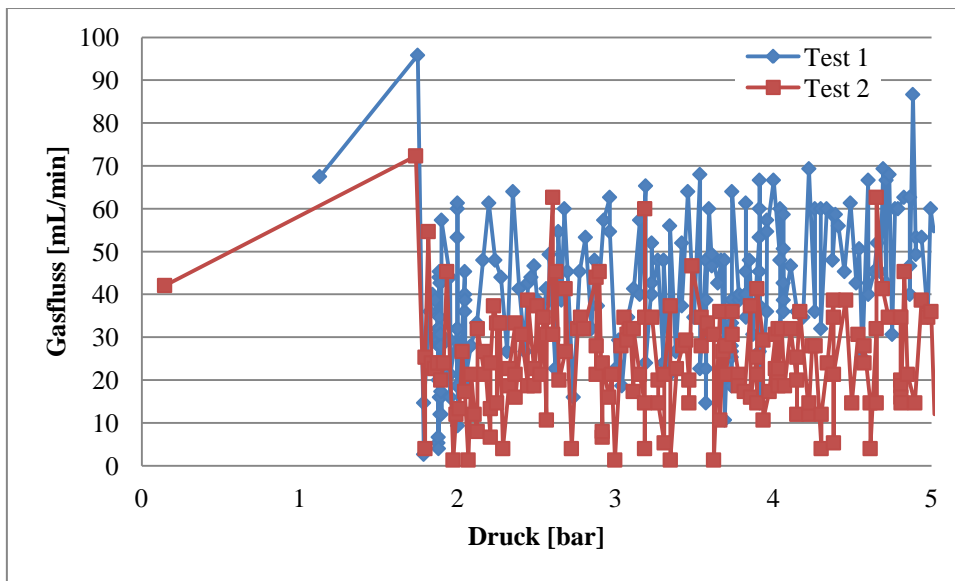


Abb. 5-45. Dichtigkeitstest mit nicht-permeabler Probe.

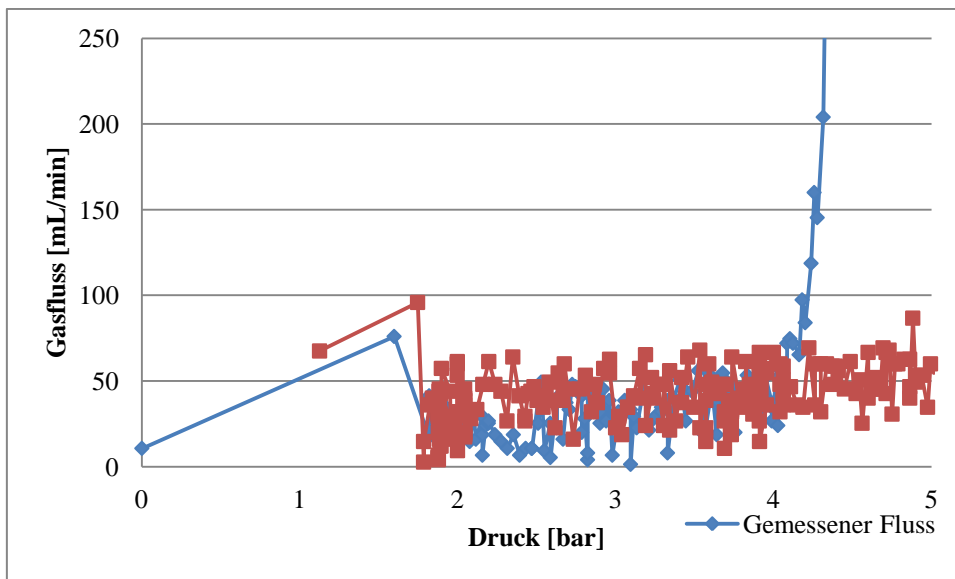


Abb. 5-46. Vergleich der Druck/Fluss-Kurven einer mit Wasser benetzten Micro PES 2F-Probe mit einer nicht-permeablen Probe.

Die Gaspermeationsmessungen mit dem PMI zeigen, dass die Blaspunkt Messungen möglicherweise falsche Werte liefern. Bei der MicroPES-Probe beginnen die Proben bei 4,3 bar mit dem Entnetzen, was genau den BP Daten von Membrana entspricht (vgl. Abb. 5-46). Die MicroPES-Probe zeigt zunächst ähnliche Schwankungen wie die nicht-permeable Probe. Bei Gasflüssen bis 100 mL / min weisen die MicroPES-Probe und die nicht-permeable Probe ähnliche Schwankungen auf, d.h. erst bei Werten über 100 mL/min erhält man verlässliche Daten für den Blaspunkt. Der Diffusionsfluss lässt sich daher mittels PMI nicht verlässlich bestimmen, außer der wirkliche Diffusionsfluss läge bei über 100 mL / min.

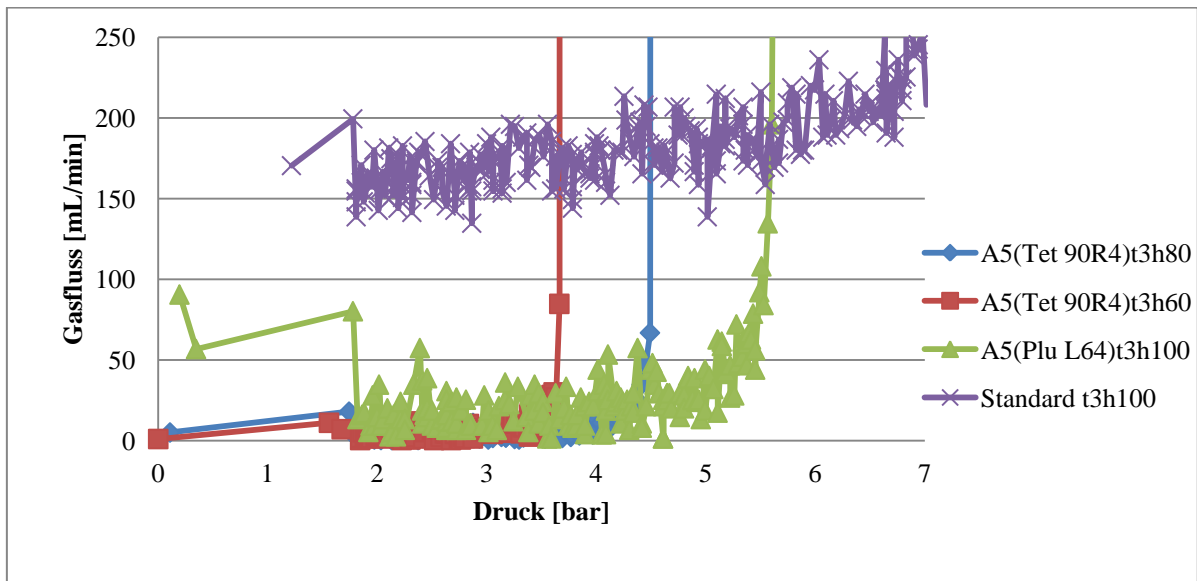


Abb. 5-47. Vergleich der Druck/Fluss-Kurven der unmodifizierten sowie 3 modifizierter Membranen.

Die hydrophobe unmodifizierte Probe zeigt bis zum maximalen Druck von 7 bar keine Entnetzung, aber sie zeigt einen höheren Fluss als die anderen Proben vor Erreichen des Blaspunktes (s. Abb. 5-47). Die Gaspermeations-Messungen nach Benetzung zeigen, dass Membranen mit ähnlichen oder auch höheren Entnetzungsdrücken wie MicroPES 2F hergestellt werden können. Im PMI verhalten sich MicroPES und die selbst hergestellten Proben ähnlich. Des Weiteren können Fehlstellen nicht ausgeschlossen werden.

5.10 Belastungstest ausgewählter Membranen

Als Referenzmembran wurde MicroPES 1F gewählt, da die Permeabilitäten und Porengrößen den modifizierten Membranen ähnlicher sind. Zum Vergleich mit den Pluronic wurde eine Probe mit Plu L64 gewählt. Des Weiteren wurden drei Proben der am besten zu benetzenden Modifikationen mit Tet 90R4 untersucht. Die Proben wurden vor und nach der

Dampfsterilisation bzw. der Extraktion im Ethanol/Wasser-Gemisch bezüglich ihrer Permeabilität, ihrer Benetzungseigenschaften sowie ihres Additiv-Gehalts untersucht. Im Allgemeinen ist ein Anstieg der Permeabilität nach Durchführung der jeweiligen Testmethode zu verzeichnen (s. Abb. 5-48). Einzige Ausnahme ist hier die Probe A5(Tet 90R4)t3h80, wo sinkende Permeabilitäten beobachtet werden. Während der Anstieg nach vollzogener Dampfsterilisation noch relativ gering ausfällt, ist bei der mit Plu L64 modifizierten Probe und der Probe A5(Tet 90R4)t3h60 ein Anstieg von über 30 % zu verzeichnen.

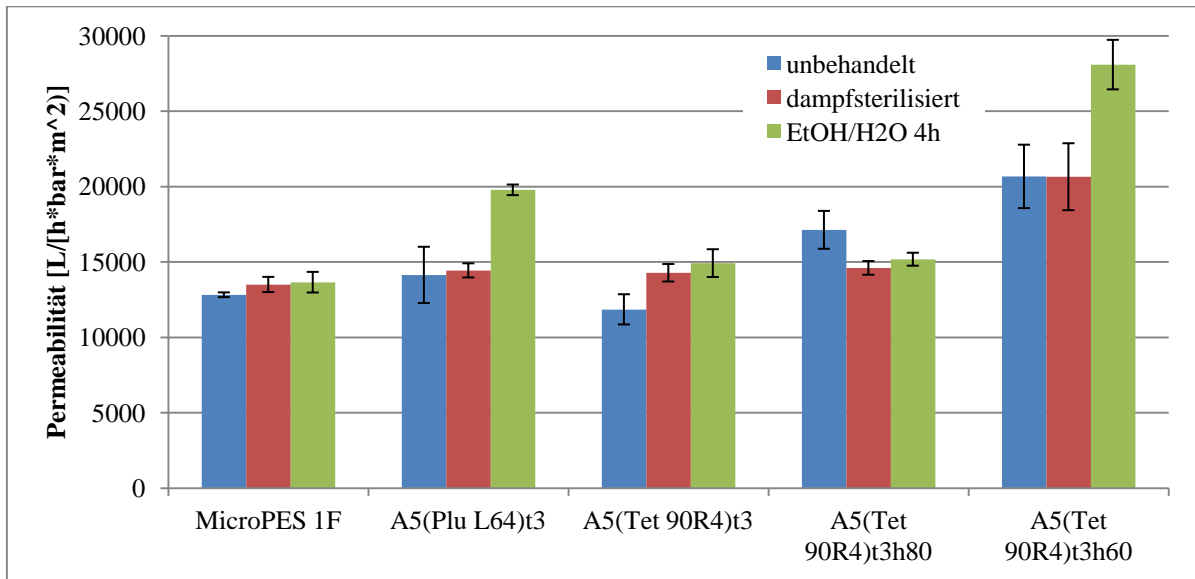


Abb. 5-48. Vergleich der Permeabilitäten vor und nach den Stresstests.

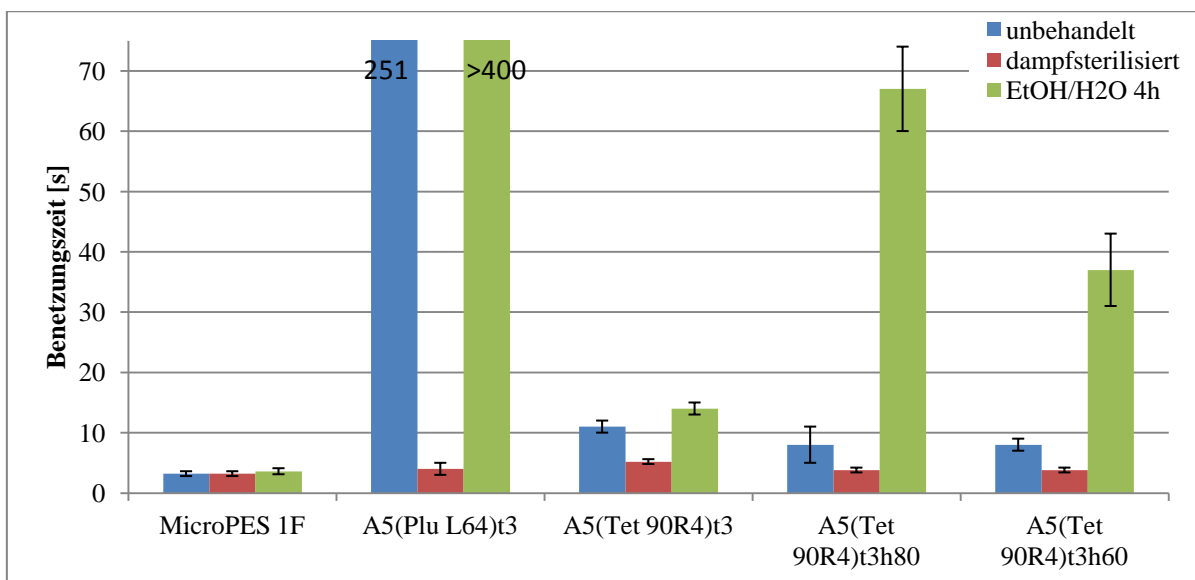


Abb. 5-49. Vergleich der Benetzungszeiten vor und nach den Stresstests.

Abb. 5-49 vergleicht die Benetzungszeiten vor und nach den Stresstests. Bei der Referenzmembran MicroPES 1F zeigen sich keine signifikanten Veränderungen. Nach der

Dampfsterilisation weisen alle Membranproben eine ähnlich kurze Benetzungszeit von 3 – 5 s auf. Dagegen weisen die modifizierten Proben nach Extraktion im Ethanol/Wasser-Gemisch stark erhöhte Werte in Bezug auf die Benetzungszeit auf, außer bei der Probe A5(Tet 90R4)t3, wo sich die Benetzungszeit von 11 auf 14 s erhöht. Die mit Pluronic L64 modifizierte Probe ist nach Extraktion im Ethanol/Wasser-Gemisch selbst nach einer Zeit von über 400 s nicht mehr mit Wasser benetzbar.

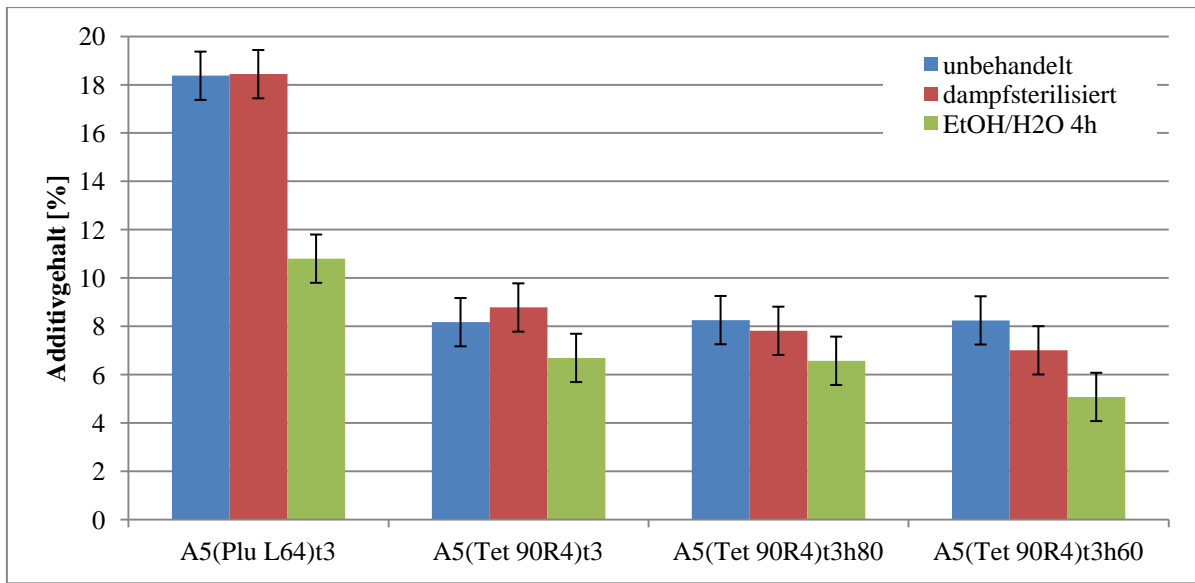


Abb. 5-50. Additiv-Gehalt vor und nach den Stresstests.

Plu L64 führt insgesamt zu einem höheren Additiv-Gehalt in der resultierenden Membran als das Additiv Tet 90R4. Während der Additiv-Gehalt der Membranen sich durch die Dampfsterilisation nicht signifikant ändert, so ist vor allem bei der Probe A5(Plu L64)t3 nach Extraktion in Ethanol / Wasser ein hoher Verlust an Additiv mit 7 % zu verzeichnen (vgl. Abb. 5-50). Die Verluste sind bei den mit Tet 90R4 modifizierten Proben mit 1 – 3 % weitaus geringer. Mit höherer Luftfeuchtigkeit bei der Membranherstellung der mit Tet 90R4 modifizierten Proben verbleibt nach den Stresstests auch mehr Additiv in der Membran.

6 Diskussion

Es sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob sich durch Mischen des Membranpolymers mit kommerziellen PEG-basierten Blockcopolymeren als makromolekulare Additive bei der Membranherstellung via VIPS / NIPS eine dauerhydrophile MF-Flachmembran herstellen lässt. Die Ergebnisse der Stresstests zeigen, dass auch nach einer intensiven Beanspruchung der Modifikationen, wie durch eine mehrstündige Extraktion der Proben in einem Ethanol / Wasser-Gemisch, für die besten modifizierten Membranen immer noch eine zufriedenstellende Benetzbarkeit gewährleistet ist.

6.1 Struktur

6.1.1 Einfluss der Additive auf die Thermodynamik und die Kinetik der Phasenseparation

Ausgehend von der Standardzusammensetzung wurden Modifikationen mit einem großen Pool an Additiven durchgeführt. Dabei wurde das Nicht-Lösungsmittel TEG teilweise durch die makromolekularen Additive ersetzt. Im Allgemeinen führt der Einsatz von makromolekularen Additiven zur Unterdrückung von Makrohohlräumen [38,25]. Durch die Einführung der makromolekularen Additive in die Gießlösungen haben sich in Hinblick auf die Thermodynamik die dazugehörigen Phasendiagramme leicht verändert. Die entsprechenden Binodalkurven sind bei den Modifikationen weiter von der Anfangszusammensetzung entfernt (vgl. Abb. 5-1 u. Abb. 5-3), so dass diese Gießlösungen mehr Fällmittel aufnehmen können als es bei der Standardzusammensetzung der Fall ist (vgl. Abb. 5-2 u. Abb. 5-4). Die Aufnahme des Fällmittels führt zu einer Verdünnung der Gießlösung, was zu einer Erhöhung der Porengröße (vgl. Abb. 5-12) und der Porosität führen kann.

Durch den erhöhten Wassergehalt in den Gießlösungen sind die diffusiven Austauschprozesse des Lösungsmittels, des Nicht-Lösungsmittels und des Fällmittels bei der folgenden Phasenseparation gegenüber dem unmodifizierten System verlangsamt. Der niedrigere Wassergehalt des Systems mit der Standardzusammensetzung bei der Phasenseparation hat im Vergleich zu den modifizierten Systemen eine erhöhte Differenz im chemischen Potential zur Folge, was zu schnelleren Austauschprozessen bei der Phasenseparation führt. Der teilweise Austausch des Nicht-Lösungsmittels TEG gegen ein makromolekulares Additiv führt in den

meisten Fällen auch zu einer Erhöhung der Viskosität der Gießlösung (vgl. Tab. 4-2 - Tab. 4-4), was zusätzlich die diffusiven Austauschvorgänge bei der Phasenseparation verlangsamt.

6.1.2 Einfluss der Additive auf die Struktur

Die Eigenschaften des bei der Membranherstellung zur Hydrophilierung der entstehenden Membran verwendeten Additivs können einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Membranstruktur haben. Je nach Beschaffenheit des Additivs, können die Oberflächen- und Querschnitts-Strukturen der modifizierten Membranen signifikante Unterschiede aufweisen. Es wurden zum einen Pluronic mit linearer Molekülstruktur und zum anderen Tetronics mit einer sternförmigen Struktur untersucht. Diese Additivtypen sind mit unterschiedlich großen Anteilen an PEG- und PPG-Gruppen verfügbar, was einen Einfluss auf die HLB, also der Balance der hydrophilen bzw. hydrophoben Anteile des jeweiligen Additivs, hat.

6.1.2.1 Pluronic vs. Tetronics

Bei der Untersuchung der Gießlösungs-Systeme mit Tetronic als Additiv konnte im Vergleich zu den Pluronic eine höhere Wasseraufnahme bis zum Erreichen des Entmischungspunktes beobachtet werden (s. Abb. 5-2). Nivaggioli et al. vermuteten bereits bei der Verwendung von Tetronics im Vergleich zu Pluronic die Bildung größerer Mizellen, da im Fall der sternförmigen Tetronics durch die Ethylendiamin-Gruppen ein zusätzliches Freivolumen im Mizellenkern entsteht [103]. Dadurch bilden die Tetronics größere Mizellen, die eine größere Wassermenge im Vergleich zu einem entsprechenden Pluronic binden können. Allgemein sollte ein höherer Wassergehalt zu poröseren Membranen führen, da die Gießlösung durch die Wasseraufnahme verdünnt wird. Im Fall des kombinierten VIPS/NIPS-Prozesses sollte dieser Effekt im vorgeschalteten VIPS-Prozess zumindest an der Membranoberfläche eine Rolle spielen. Entsprechend wurde durch Khare et al. die Bildung einer „Stundenglass-Struktur“ mit größeren Poren an der Membranoberfläche beobachtet und diskutiert [23]. Durch die Verdünnung der Gießlösung an der Oberfläche [23,104] ist diese bestrebt den Unterschied im chemischen Potential auszugleichen, wodurch eine Diffusion der Komponenten der Gießlösung an die Oberfläche ausgelöst wird. Bestandteile wie Lösungsmittel sind dabei viel mobiler als die polymeren Bestandteile, was zu einer weiteren Verdünnung an der Oberfläche führt. Diese Verdünnung bewirkt eine höhere Porosität und größere Poren an der

Membranoberfläche wie beim Vergleich der REM-Aufnahmen der Membranproben der Modifikationen mit Plu L64 und Tet 904 zu erkennen ist. Hier erscheinen die Poren an der Oberfläche der mit Tetronic modifizierten Probe größer (vgl. Abb. 5-5).

Die Additive Plu L64 und Tet 904 sind für den direkten Vergleich von Pluronic und Tetronics am geeignetsten, da sie mit 40 % PEG-Gehalt ähnliche Eigenschaften wie z.B. HLB und Kompatibilität zum Polymer-Lösungs-System (vgl. Tab. 4-1) aufweisen. Bei Betrachtung der Porengrößen wird bei A5(Plu L64)t3 eine Porengröße von 0,21 µm gemessen, während bei der Probe A5(Tet 904)t3 mit 0,14 µm eine kleinere Porengröße beobachtet wird (s. Tab. 5-4). Somit hat der VIPS-Prozess vor allem Einfluss auf die Porenbildung an der Oberfläche wie es die REM-Aufnahmen bestätigen und es optisch durch Ausfällung des Polymerfilms an der Oberfläche zu beobachten ist. Durch den Einsatz des Dampfluftbefeuchters beim VIPS-Prozess ist die Vorfällung so stark, dass der Polymerfilm schon nach wenigen Sekunden intransparent erscheint, also an der Oberfläche schon gefällt ist. Die Bildung der restlichen Membranstruktur wird schließlich durch den NIPS-Prozess dominiert. Dabei ist der Stoffaustausch bei A5(Tet 904)t3 aufgrund der geringeren Viskosität der Gießlösung (s. Tab. 4-2) schneller als bei A5(Plu L64)t3, was zu kleineren Poren bei der mit Tetronic modifizierten Probe führt.

Die Unterschiede in den Porengrößen korrelieren gut mit den Permeabilitätsmessungen. Vergleicht man die Permeabilitäten der Pluronic- mit den Tetronic-Proben, so werden unter gleichen Bedingungen und gleichem PEG-Gehalt des Additivs bei Verwendung eines Pluronic höhere Permeabilitäten beobachtet. Die Probe A5(Plu L101)t3 ist dabei eine Ausnahme. Bei einer relativ geringen Porengröße von 0,16 µm wird eine der höchsten Permeabilitäten unter allen untersuchten Proben gemessen. Dabei scheint vor allem die anisotrope Querschnitts-Struktur, die einen geringeren Transportwiderstand als bei isotropen Membranstrukturen zur Folge hat, eine wichtige Rolle zu spielen (vgl. Abb. 5-5).

6.1.2.2 „Normale“ vs. „reverse“ Struktur der Additive

Der Einfluss der Blockfolge der PEG- und PPG-Blöcke der Additive auf die resultierende Membranstruktur wurde ebenfalls untersucht. Beim Vergleich der Wasseraufnahme von Gießlösungen mit Additiven mit 40 % PEG-Gehalt wird eine höhere Wasseraufnahme bei Verwendung von Additiven mit „reverser“ Blockfolge im Vergleich zu der „normalen“ Blockfolge beobachtet (s. Abb. 5-2). Wie es bei oberflächenaktiven Substanzen zu erwarten

ist liegen auch die in dieser Arbeit verwendeten Additive als Mizellen in den Gießlösungen vor. Durch Unterschiede in der Struktur und Größe der Mizellen, die sich in Abhängigkeit vom verwendeten Additiv ergeben, werden auch unterschiedliche Mengen an Wasser in ihnen gebunden. Abb. 6-1 zeigt schematisch die Strukturen von PPG-PEG-PPG- und PEG-PPG-PEG-Mizellen. Die linke Struktur zeigt die Mizelle eines reversen Pluronic in Wasser. Eine entsprechende Struktur würde auch ein normales Pluronic in hydrophoben Lösungsmitteln wie Alkanen bilden, wobei die PPG-Gruppen in der Korona und die PEG-Gruppen im Kern der Mizelle zu finden sind. Im Vergleich zur Mizellen-Struktur bei Verwendung von normalen Additiven (Abb. 6-1 rechts) ist die Bildung der Mizellen-Struktur bei Verwendung von reversen Additiven (Abb. 6-1 links) mit einem höheren Entropieverlust verbunden, da die PEG-Blöcke in eine schlaufenförmige Geometrie gezwungen werden [105]. Reverse Additive bilden somit erst bei höheren Konzentrationen größere Mizellen, die größere Wassereinschlüsse als im Fall der normalen Struktur aufweisen.

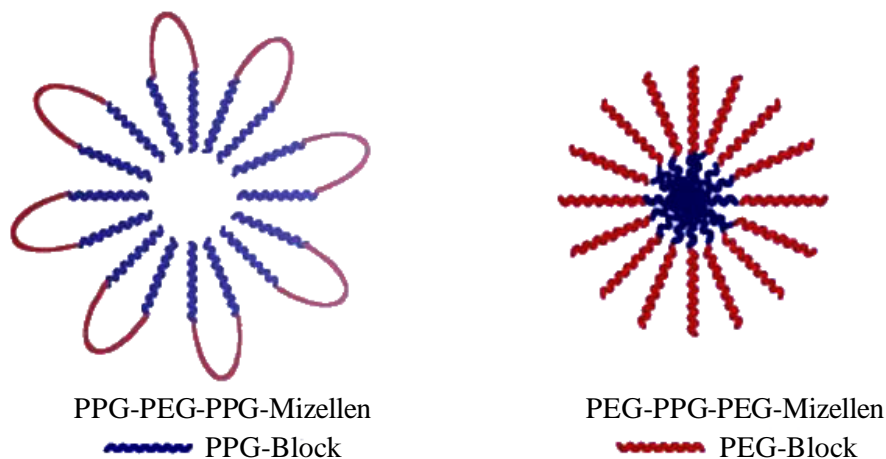


Abb. 6-1. Schematische Darstellung von PPG-PEG-PPG- und PEG-PPG-PEG-Mizellen [106].

Signifikante Unterschiede sind in Bezug auf die Permeabilität und die mittleren Porengrößen beim Wechsel von normalen zu reversen Additiv-Strukturen nicht zu erkennen.

6.1.2.3 Einfluss des PEG-Gehalts des Additivs

Der PEG-Gehalt der Additive hat vor allem Einfluss auf die Querschnitts-Struktur der resultierenden Membran. Bei den REM-Aufnahmen fiel bei Betrachtung der Modifikationen mit Additiven mit 10 % PEG-Gehalt, wie z.B. den Additiven Plu L101 und Tet 901, die Bildung von anisotropen Querschnitts-Strukturen auf (s. Abb. 5-5).

Diese Additive sind im Polymer-Lösungs-System schlechter löslich als die Additive mit 30 oder 40 % PEG-Gehalt, was an der Bildung von Emulsionen zu erkennen ist. Entsprechende Gießlösungen wiesen nach längerem stehen lassen eine Tendenz zur Phasentrennung auf, wobei sich nach ca. 2 Wochen eine leichte Phase von ca. 5 % der gesamten Gießlösung mit ca. 60 % Additiv und je ca. 20 % NMP bzw. TEG bildet (vgl. Abb. 6-2). Die schlecht löslichen Additive liegen somit teilweise dispergiert in der Gießlösung vor, wodurch die Phasenseparation schneller eintritt und somit anisotrope Strukturen bei ähnlichen Porengrößen in der selektiven Schicht begünstigt werden. Dies erklärt auch die höhere Permeabilität der anisotropen Membranen im Vergleich zu den Additiven mit höherem PEG-Gehalt, da nun weniger Transportwiderstand vorhanden ist.

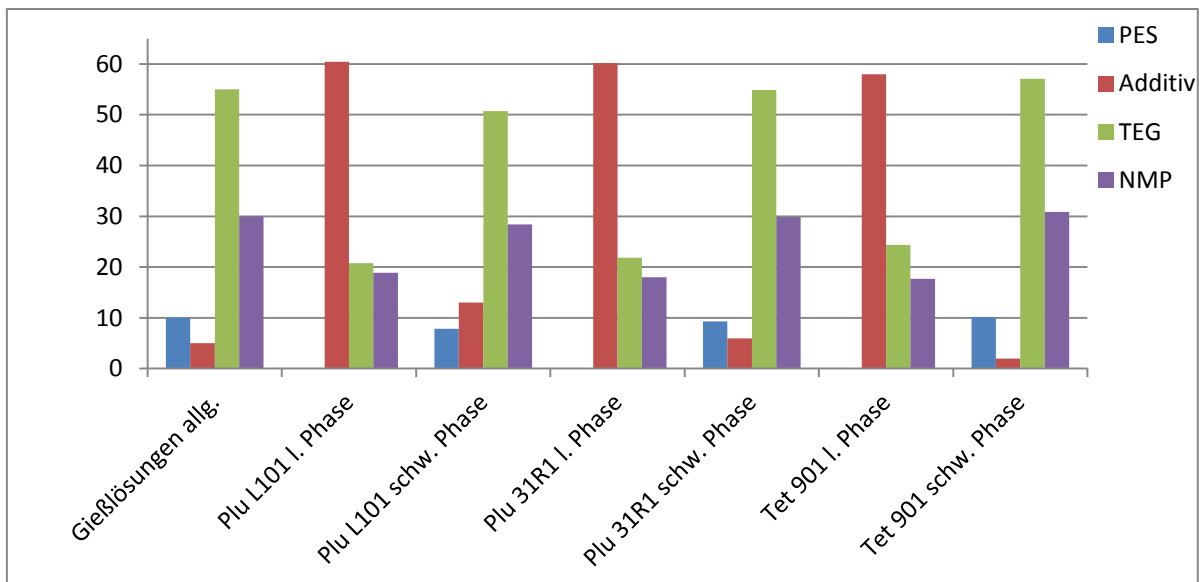


Abb. 6-2. Unverträglichkeit von 10 % PEG-haltigen Additiven mit dem Polymer-Lösungs-System.

Die anisotrope Membran-Struktur lässt zwar hohe Wasserflüsse zu, doch die Zielvorstellung liegt in dieser Arbeit bei isotropen Schwammstrukturen mit leichter Anisotropie entsprechend den MicroPES-Membranen (vgl. Abb. 2-5). Daher wurde der Fokus stärker auf die Additive mit hohen PEG-Gehalten gelegt.

Des Weiteren hat der PEG-Gehalt direkten Einfluss auf die HLB. Allgemein ist bei niedrigen Werten der HLB, was einem hohen hydrophoben Anteil des Amphiphils und damit einem geringen PEG-Gehalt entspricht, eine bessere Verhakung des Additivs im Membranpolymer zu erwarten, als es für ein Additiv mit höherem PEG-Gehalt der Fall wäre [107]. Diese Hypothese lässt sich nicht bestätigen, da die Additiv-Gehalte in den resultierenden Membranen relativ ähnlich sind (vgl. Tab. 5-6). Vor allem ist aber der Additiv-Gehalt in der Membran bei Modifikation mit Tet 901 sogar geringer als mit Tet 904. Wie bereits diskutiert,

tritt bei den Modifikationen mit den Additiven mit geringem PEG-Gehalt die Bildung von Dispersionen auf, wodurch ein stärkeres Auswaschen des Additivs beim Fällungsprozess zu erwarten ist. Die quantitative NMR-Spektroskopie zeigte gerade bei Tet 901 den geringsten Additiv-Gehalt in der resultierenden Membran. Ein weiterer Nachteil des niedrigen PEG-Gehalts ist auch die geringe Oberflächenbedeckung mit PEG-Gruppen, welche die Hydrophilie der Membranen einstellen sollen.

Dagegen erwartet man bei einem sehr hohem PEG-Gehalt, was einem hohem Wert der HLB entspricht, aufgrund der hohen Oberflächenbedeckung mit PEG-Gruppen eine hohe Hydrophilie. In diesem Fall wäre aber auch ein stärkeres Auswaschen des Additivs beim Einsatz der Membran zu befürchten [107] wie es vor allem bei Membranmodifizierungen mit PEG beobachtet wurde [63,108]. Um eine hohe Hydrophilie bei hoher Stabilität des Additivs in der Polymermatrix der Membran zu erreichen, scheint vielmehr ein ausgeglichenes PEG/PPG-Blockverhältnis optimal zu sein. Analog ist auch in Bezug auf die Größe der PEG- bzw. PPG-Blöcke, also der Molekülgröße bzw. der Molmasse, ein Optimum zu erwarten. Entsprechend erwiesen sich die Teronics 904 und 90R4 in dieser Arbeit als die effektivsten Additive.

6.1.3 Einfluss der Herstellungsparameter auf die Struktur

Die Herstellungsparameter wie Additivkonzentration, Expositionszeit und Luftfeuchtigkeit können einen starken Einfluss auf die resultierende Membranstruktur haben.

6.1.3.1 Additivkonzentration

Allgemein führt ein erhöhter Additiv-Gehalt zu höherer Permeabilität (s. Abb. 5-8 u. Abb. 5-27). Da ein höherer Additiv-Gehalt in der Regel auch zu einer höheren Viskosität der jeweiligen Gießlösung führt, sind auch die diffusiven Austauschvorgänge der Lösungsmittel gegenüber dem Fällungsmittel verlangsamt. Aus dieser somit verlangsamt Fällung der Membran geht auch ein stärkeres Porenwachstum einher. Zhao et al. beobachteten bereits bei erhöhtem Pluronic-Gehalt in der Gießlösung größere Membranporen und vermuteten dabei die Bildung von größeren Pluronic-Micellen während des Fällungsprozesses [62].

Bei Erhöhung des Additiv-Gehalts für Modifikationen mit Tet 901 wurde eine steigende Permeabilität beobachtet (s. Abb. 5-11). Betrachtet man die zugehörigen REM-Aufnahmen und die entsprechenden PMI-Daten, so sind die resultierenden Porengrößen bei Modifikation mit 1 und 3 % Tet 901 ähnlich (s. Abb. 5-7). Bei 5 % Tet 901 sind die Membranporen etwas größer. Die Erhöhung der Permeabilität mit steigendem Additiv-Gehalt wird hier weniger durch größere Poren verursacht als durch die Querschnitts-Struktur der Membran. Bei Betrachtung des Querschnitts mittels REM ist mit Erhöhung des Additiv-Gehalts eine immer ausgeprägtere Fingerstruktur bzw. höhere Anisotropie zu erkennen (s. Abb. 5-7). Der damit geringere Transportwiderstand führt somit zu einer gesteigerten Permeabilität gegenüber Membranen mit isotroper Struktur.

Bei den Modifikationen mit Tet 90R4 zeigte sich ein ähnliches Ergebnis. Auch hier war ein Anstieg der Permeabilität bei Erhöhung des Additiv-Gehalts zu verzeichnen (vgl. Abb. 5-27). Diese Beobachtung korreliert gut mit den REM-Aufnahmen, anhand derer mit Erhöhung des Additiv-Gehalts die Porengrößen an der Membran-Oberfläche größer werden und sich die Porosität der Membranen erhöht (s. Abb. 5-24).

6.1.3.2 Expositionszeit

Bei der Membranherstellung wurde auch die Expositionszeit des Polymerfilms in feuchter Atmosphäre variiert. Hier zeigte sich bei Erhöhung der Expositionszeit tendenziell die Bildung von größeren Membranporen (vgl. Abb. 5-13). Als Konsequenz wurde bei solchen Membranen auch eine höhere Permeabilität gemessen (vgl. Abb. 5-9 u. Abb. 5-10). Das Porenwachstum ist dabei begrenzt, denn Permeabilität und Porengröße zeigen je ein Maximum bei 3 min Expositionszeit (s. Abb. 5-10 u. Abb. 5-13). Diese Beobachtungen weisen auf einen starken Einfluss des VIPS-Prozesses bei der Membranbildung hin.

Wie bereits diskutiert (s. 6.1.2.1), führt die Wasseraufnahme des Polymerfilms während des VIPS-Prozesses zu einer Verdünnung des Polymers an seiner Oberfläche, wodurch sich an der Membranoberfläche größere Poren bilden. Mit fortschreitender Expositionszeit wird einerseits mehr Wasser aufgenommen, andererseits wird durch die beginnende Ausfällung des Polymerfilms an der Oberfläche das weitere Eindringen von Wasser in den Polymerfilm gebremst. Durch die Verdünnung des Polymerfilms sind die einzelnen Komponenten bestrebt durch Diffusion den Unterschied im chemischen Potential auszugleichen. Durch die höhere Mobilität der Lösungsmittel wird die Verdünnung des Polymerfilms an der Oberfläche noch

weiter verstärkt [23]. Die Diffusion der polymeren Bestandteile ist viel langsamer, weshalb sie die Verdünnung an der Oberfläche auch nur langsam ausgleichen können. Dies macht sich schließlich in wieder kleiner werdenden Poren bei längeren Expositionszeiten von über 3 min bemerkbar. Sun et al. machten bei der Herstellung von Cellulosenitrat-Membranen unter Variation der Expositionszeit ähnliche Beobachtungen [109], wobei mit Erhöhung der Expositionszeit Permeabilität und Porengröße zunächst anstiegen, um nach deren Maxima wieder leicht abzusinken.

Die durch den VIPS-Prozess initiierte Verfestigung des Polymerfilms an der Oberfläche hat einen starken Einfluss auf den nachfolgenden NIPS-Prozess. Wird ein Polymerfilm nach dem Ziehen direkt in Wasser ausgefällt, so ist die Fällungsgeschwindigkeit am höchsten, wodurch eine sofortige Phasenseparation eintritt, die zur Bildung einer anisotropen Membran führt. Eine dadurch gebildete Membran hat eine dichte Deckschicht und infolge dessen eine Querschnitts-Struktur mit fingerförmigen Makrohohlräumen. Wird dagegen vor der Fällung in Wasser der Schritt des VIPS-Prozesses angewendet, so ist die Fällungsgeschwindigkeit in Wasser verlangsamt und es können sich größere Membranporen an der Oberfläche bilden. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5-25 zeigen den Wechsel von einer teilweise anisotropen zu einer isotropen Membranstruktur bei Erhöhung der Expositionszeit.

6.1.3.3 Luftfeuchtigkeit

Bezüglich der Optimierung der Benetzungseigenschaften für das Additiv Tet 90R4 wurde auch die Luftfeuchtigkeit während des VIPS-Prozesses variiert. Mit niedrigerer Luftfeuchtigkeit bei gleich langer Expositionszeit bildeten sich größere Poren wie die PMI-Daten (s. Tab. 5-10) und die dazugehörigen Permeabilitäten (s. Abb. 5-29) bestätigen. Wird im Gegensatz zu einer hohen Luftfeuchtigkeit eine niedrigere bei der Membranherstellung eingestellt, so wird der Polymerfilm aufgrund des niedrigeren Wasserangebots in der Dampfphase und der damit auch geringeren Differenz im chemischen Potential das Wasser langsamer aufnehmen [110]. Dadurch sind auch die Ausgleichsprozesse im Polymerfilm langsamer als bei hoher Luftfeuchtigkeit, da eine geringere Wasserkonzentration ausgeglichen werden muss. Ab einer definierten Wasserkonzentration an der Oberfläche des Polymerfilms kann diese nicht mehr durch die Komponenten der Gießlösung ausgeglichen werden, wodurch die Binodale schließlich überschritten wird. Es kommt zur Phasenseparation und zur Verfestigung der polymerreichen Phase an der Oberfläche des Polymerfilms, also zur Bildung

der Membranporen an der Oberfläche. Bei einer hohen Luftfeuchtigkeit wird die Verfestigung der polymerreichen Phase aufgrund des höheren Wasserangebots schneller erreicht [111]. Wird dagegen eine geringere Luftfeuchtigkeit gewählt, so tritt die Verfestigung später ein. In diesem Fall hat das System auch mehr Zeit die Verdünnung durch das Wasser auszugleichen, womit auch ein größeres Porenwachstum [112] an der Oberfläche verbunden ist.

6.2 Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften

6.2.1 Einfluss der Additive auf die Grenzflächeneigenschaften

Die in dieser Arbeit eingesetzten Additive hatten wie beabsichtigt einen großen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften der hergestellten Membranen. Die eingesetzten Pluronics und Tetronics sind amphiphile Tenside, weshalb sie sich bei der Phasenseparation vor allem an den Grenzflächen anreichern und auch in beiden Phasen vorliegen sollten. Aus diesem Grund spielen die Additive, wie bereits diskutiert (s. 6.1.2), bei der Strukturbildung eine wichtige Rolle. Die hydrophoben PPG-Gruppen der Additive sollten eine feste Verankerung der Additive im Basispolymer der Membran gewährleisten, während die hydrophilen PEG-Gruppen sich vor allem an der Oberfläche anreichern sollten, um die Hydrophile und Benetzbarkeit der Membran zu verbessern. Die hydrophilen PEG-Gruppen bewirken an den Grenzflächen eine Herabsetzung der Oberflächenflächenspannung, wenn die Membran mit wässrigen Systemen in Kontakt kommt.

6.2.1.1 Pluronics vs. Tetronics

Der Einsatz der amphiphilen Additive bei der Membranherstellung führte zu einer Reduzierung der Kontaktwinkel (vgl. Abb. 5-14 u. Abb. 5-22) und zu einer Verkürzung der Benetzungszeiten (vgl. Abb. 5-15 u. Abb. 5-23) der resultierenden Membranen gegenüber den unmodifizierten Membranen. Da die eingesetzten Additive nichtionische Tenside sind, werden sich diese bei der Phasenseparation vor allem an den sich ausbildenden Grenzflächen anreichern. Die hydrophoben PPG-Blöcke werden sich dabei bevorzugt in der polymerreichen Phase aufhalten, wohingegen die hydrophilen PEG-Blöcke sehr gut kompatibel zur polymerarmen Phase sind. Bei der anschließenden Membranbildung sind die Additive vor allem an den Grenzflächen vorhanden, so dass sich ein großer Anteil dieser mit den PPG-Blöcken in der Polymermatrix der Membran verankern kann. Die Bestimmung des Additiv-

Gehalts für ausgewählte Membranen zeigte, dass bei den meisten Modifikationen etwa ein Drittel des in der Gießlösung vorhandenen Additivs in die resultierende Membran eingebaut werden konnte (vgl. Tab. 5-6), wohingegen der Rest im Fällbad verblieb. Des Weiteren zeigte sich beim Einsatz von Tet 904 vor allem bei niedrigen Additiv-Gehalten die höchste zu erreichende Additivmenge in der resultierenden Membran. Die gute Einbaubarkeit des Tet 904 ist durch die höhere Molmasse und die ausgeglichene HLB im Vergleich zu den anderen Additiven zu erklären (vgl. Tab. 4-1). Der hohe Additiv-Gehalt in der Membran spiegelt sich in der verbesserten Hydrophilie und Benetzbarkeit wieder (s. Abb. 5-14 u. Abb. 5-15). Bei niedrigen Additiv-Gehalten in den Gießlösungen waren in Bezug auf die Benetzungseigenschaften nur die Tetronics effektiv. Insgesamt sind die Tetronics effektiver als die Pluronic.

6.2.1.2 „Normale“ vs. „reverse“ Struktur der Additive

Beim Vergleich der Kontaktwinkel und Benetzungszeiten der Modifikationen zeigten sich kaum signifikante Unterschiede zwischen der normalen und der reversen Struktur der eingesetzten Additive (vgl. Abb. 5-15 u. Abb. 5-23). Dies wird vor allem beim Vergleich der Modifikationen mit Plu L64 vs. Plu 17R4 und Tet 904 vs. Tet 90R4 deutlich. Das normale Pluronic bzw. Tetronic hat gegenüber seiner reversen Struktur dabei sehr ähnliche Eigenschaften (s. Tab. 4-1) wie z.B. bezüglich der Kettenlängen der PEG- bzw. PPG-Gruppen. Beim Vergleich der Tetronics (vgl. Abb. 5-23) ist für den reversen Typ bei 5 % Additiv-Gehalt eine geringfügig bessere Benetzbarkeit zu erkennen, wohingegen beim Vergleich der Pluronic der reverse Typ zu einer besseren Modifikation führt. Da die reversen Pluronic bzw. Tetronics im Vergleich zu den normalen Varianten erst bei höheren Konzentrationen Mizellen bilden [106], ist bei ihnen eine erhöhte Aktivität an den Grenzflächen und damit eine verbesserte Hydrophilie zu erwarten, wohingegen entsprechende normale Typen schon zum vermehrten Teil als Mizellen vorliegen. Bei Verwendung von reversen Tetronics im Vergleich zu der normalen Blockfolge ist eine verbesserte Hydrophilie und Benetzbarkeit zu erwarten, da aufgrund der Mizellen-Struktur der reversen Tetronics neben den PEG- auch Ethylendiamin-Gruppen an der Oberfläche vorliegen, die die Hydrophilie und Benetzbarkeit noch weiter verbessern können.

6.2.1.3 Einfluss des PEG-Gehalts

Wie bereits in 6.1.2.3 diskutiert scheint ein ausgeglichenes PEG/PPG-Blockverhältnis optimal für die Modifizierung zu sein, um eine hohe Hydrophilie bei hoher Stabilität des Additivs in der Polymermatrix der Membran zu erreichen. In Bezug auf die Grenzflächeneigenschaften ist ein hoher PPG-Gehalt der Additive nachteilig, da ein hoher hydrophober Anteil zu einer schnelleren Bildung von Mizellen führt [113]. Deshalb wird auch ein relativ großer Anteil des Additivs beim Fällvorgang ausgewaschen (vgl. Tab. 5-6) wie es z.B. beim Einsatz von Tet 901 der Fall ist. Da somit bei der Phasenseparation weniger Additiv-Moleküle an der Grenzfläche vorhanden sind, ist die Oberflächenbelegung mit Additiv, das ohnehin schon wenige PEG-Gruppen beinhaltet, geringer als bei höheren PEG-Gehalten, wodurch eine schlechtere Hydrophilierung erzielt werden kann. Bei höherem PEG-Gehalt im Additiv bilden sich erst bei höheren Konzentrationen Mizellen, wodurch die Grenzfläche bei der Phasenseparation optimaler belegt werden kann und sich mehr Additiv-Moleküle in der Membranoberfläche verankern können. Da die Additive hohen PEG-Gehalts auch mehr Wassermoleküle binden können [114], ist bei Einsatz dieser auch eine verbesserte Hydrophilie zu erwarten. Ein ausgeglichenes PEG/PPG-Blockverhältnis scheint optimal zu sein, da der PPG-Block zur Verankerung in der Polymermatrix der Membran notwendig ist.

6.2.2 Einfluss der Additive auf die Oberflächenmodifizierung

Der Einsatz amphiphiler Additive bei der Membranherstellung führt zu einer signifikanten Verbesserung in Bezug auf die Benetzbarkeit (vgl. Abb. 5-15 u. Abb. 5-23) und die Hydrophilie (vgl. Abb. 5-14 u. Abb. 5-22). Die Tetronics sind dabei effektiver als die Pluronic, vor allem bei niedrigen Gehalten in den Gießlösungen. Allgemein konnte die beste Hydrophilie und Benetzbarkeit bei einem ausgeglichenem PPG/PEG-Verhältnis erzielt werden. In einzelnen Fällen war es auch möglich mit Additiven hohen PPG-Gehalts sehr hydrophile Membranen herzustellen wie z.B. mit Plu L101, Plu 31R1 und Tet 901 (vgl. Abb. 5-15 u. Abb. 5-23). Diese Membranen weisen zwar hohe Wasserflüsse auf, die zum einen durch die erhöhte Hydrophilie, zum anderen aber hauptsächlich durch ihre anisotrope Querschnitts-Struktur verursacht werden (vgl. Abb. 5-5, Abb. 5-7, Abb. 5-18 u. Abb. 5-19). Die gewünschte Zielstruktur sollte jedoch eine weitestgehend symmetrische Schwammstruktur sein, weshalb diese Additive für die weitere Rezepturentwicklung in

Richtung der MicroPES-Membranen uninteressant sind. Neben der ungewünschten Struktur ist die in die Membran einbaubare Menge dieser Additive geringer.

Bei der Bestimmung des internen Kontaktwinkels (ICA) (s. Tab. 5-18) war kein direkter Zusammenhang zwischen dem „inneren“ bzw. „äußeren“ Kontaktwinkel zu erkennen. Insgesamt korreliert ein niedriger ICA aber gut mit kurzen Benetzungszeiten. Entsprechend der von Arkema entwickelten Methode [101] wurde bei der Vermessung von Referenzmembranen die Auswertung zunächst mittels Blaspunkt-Druckdaten durchgeführt (vgl. Tab. 5-16). Da hier die eigentlich hydrophobe Accurel-Membran nun nach der Auswertung der Daten als mäßig hydrophil einzustufen war, wurde die Auswertung noch einmal mit den Mittelfluss-Porendruckdaten durchgeführt (vgl. Tab. 5-17). Nun erschien die Accurel-Membran deutlich hydrophober, wohingegen die kommerzielle Membran MicroPES 1F nur noch mäßig hydrophil zu sein schien. Deshalb ist diese Methode eher als qualitativ anzusehen, während keine verlässliche quantitative Aussage gemacht werden kann.

Die durchgeführten Belastungstests zeigten eine gute Stabilität der Additive gegenüber der Dampfsterilisation (vgl. Abb. 5-50), vor allem beim Einsatz von Pluronic, wobei die Benetzungseigenschaften sich signifikant verbesserten (vgl. Abb. 5-49). Nach der Extraktion im Ethanol/Wasser-Gemisch wiesen noch die Modifikationen mit Tet 90R4 eine akzeptable Benetzungszeit auf. Somit sind die Modifikationen mit den Tetronics als stabiler zu bewerten.

6.2.3 Einfluss der Herstellungsparameter auf die Oberflächenmodifizierung

6.2.3.1 Additivkonzentration

Die Additivkonzentration in der Gießlösung kann einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenmodifizierung der Membran haben. So konnte bei niedrigen Gehalten in den Gießlösungen (1 %) nur beim Einsatz von Tetronics eine effektive Verbesserung der Hydrophilie bzw. der Benetzungseigenschaften erreicht werden. Bei höheren Additiv-Gehalten sind die Tetronics den Pluronic in den meisten Fällen überlegen. Die Erhöhung der Konzentration führte neben verbesserter Benetzung (vgl. Abb. 5-33) auch zu einer geringfügigen Erhöhung der Porengrößen und der Porosität an der Membranoberfläche (vgl. Abb. 5-7 u. Abb. 5-24) und in den meisten Fällen auch zu einer Erhöhung der Permeabilität. Wie bereits bei der Strukturbildung diskutiert (s. 6.1.3.1) sind die erhöhten Porositäten und Porengrößen eine Folge der verlangsamten Fällungskinetik aufgrund der höheren Viskosität

durch die höheren Additiv-Gehalte. Die verbesserte Permeabilität bei Erhöhung der Additiv-Konzentration erfolgt dabei nicht nur allein durch die geringfügige Veränderung der Porengrößen, sondern gerade auch die verbesserte Benetzung und Hydrophilie muss dabei eine wichtige Rolle spielen. Die verbesserte Benetzung und Hydrophilie ist dabei auf die höhere Additiv-Konzentration an der Membranoberfläche und damit einer größeren Oberflächenbedeckung mit hydrophilen PEG-Gruppen zurückzuführen. Li et al. machten ähnliche Beobachtungen bei der Herstellung von PES-Membranen unter Einsatz von Plu F127 als Oberflächenmodifikator [115].

6.2.3.2 Expositionszeit

Die Experimente zur Optimierung der Benetzungseigenschaften mit Tet 90R4 zeigten bei kurzen Expositionszeiten in feuchter Luft eine schnellere Benetzung der hergestellten Membranen (vgl. Abb. 5-33). Bei kurzer Expositionszeit kann der Polymerfilm nur wenig Wasser aus der Gasphase aufnehmen, wodurch die Verdünnung des Polymerfilms an seiner Oberfläche nur minimal ist. Bei längeren Expositionszeiten ist diese Verdünnung durch die höhere Wasseraufnahme viel stärker. Bei der schon im VIPS-Prozess auftretenden Phasenseparation an der Oberfläche kann dadurch schon ein bestimmter Anteil des Additivs bereits in die Polymerarme Phase übergehen, was dann die in die resultierende Membran einbaubare Additivmenge reduziert und damit zu einer geringeren Oberflächenbedeckung mit PEG-Gruppen führt.

Der Effekt der verbesserten Benetzung bei kurzer Expositionszeit spielt vor allem bei der Modifikation mit Pluronics eine Rolle. Im Gegensatz zu den Tetronics führten längere Expositionszeiten bei den Pluronics zu einer signifikanten Verschlechterung der Benetzung (vgl. Abb. 5-17). Es ist davon auszugehen, dass vor allem beim Einsatz der Pluronics die Additive während des VIPS-Prozesses einer Umorientierung an der Luft/Lösungs-Grenzfläche unterliegen, wobei die hydrophoben PPG-Blöcke sich zur Luft hin ausrichten, da Luft auch als hydrophobes Medium einzustufen ist. Suk et al. berichteten eine ähnliche zeitabhängige Umorientierung der hydrophoben Gruppen von makromolekularen Additiven und somit resultierend eine verminderte Hydrophilie bei der Herstellung von Membranen für die Membrandestillation [116].

Des Weiteren ist durch die Umorientierung bei den Pluronics ein stärkerer Verlust an Additiv beim anschließenden Fällungsprozess zu befürchten, da die zur Luft ausgerichteten PPG-

Gruppen sich nicht mehr in der Polymermatrix der Membran verhaken können. Nach den durchgeführten Belastungstests mittels Dampfsterilisation waren alle modifizierten Proben besser benetzbar als zuvor, vor allem war eine signifikante Verbesserung bei den Modifikationen mit Pluronic zu beobachten (s. Abb. 5-49). Da hier im Vergleich zum VIPS-Prozess bei der Dampfsterilisation mit einer viel feuchteren Atmosphäre, die eher als hydrophil einzuschätzen ist, gearbeitet wird, erscheint es wahrscheinlich, dass diese die teilweise Umorientierung der Blockfolge bei den Pluronic wieder umkehren kann, was schließlich zu einer ähnlich hydrophilen Oberfläche wie bei den Modifikationen mit Tetronics führt.

Beim Einsatz von Tetronics als Oberflächenmodifikator wurde der hydrophobierende Einfluss durch Luft während des VIPS-Prozesses nicht beobachtet, denn die Benetzungszeiten blieben bei längerer Expositionszeit gleichbleibend niedrig (s. Abb. 5-17). Hier ist davon auszugehen, dass bei den Tetronics diese Umorientierung aufgrund ihrer sternförmigen Struktur verhindert wird.

6.2.3.3 Luftfeuchtigkeit

Bei Variation der Luftfeuchtigkeit während des VIPS-Prozesses führte eine weniger feuchte Atmosphäre (60 %) zu leicht verbesserten Benetzungseigenschaften (s. Tab. 5-11). Wie bereits in Bezug auf die Expositionszeit diskutiert (s. 6.2.3.2) findet während des VIPS-Prozesses zunächst eine Verdünnung an der Oberfläche des Polymerfilms statt. Bei geringerer Luftfeuchtigkeit ist das Wasserangebot in der Gasphase und damit die Wasseraufnahme geringer, wodurch weniger Additiv in die polymerarme Phase übergehen kann und letztendlich im nachfolgenden NIPS-Prozess auch weniger Additiv ausgewaschen wird.

6.3 Weiterentwicklung beste Additive

6.3.1 MicroPES-analoge Systeme

Die durchgeführten Experimente zeigten eine effektivere Modifikation durch Additive aus der Gruppe der Tetronics gegenüber den Pluronic sowie der „reversen“ gegenüber der „normalen“ Struktur der Additive. Daher wurden mit dem Additiv Tet 90R4 eingehende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der MicroPES-Rezeptur im Labormaßstab

durchgeführt. Als Kriterien für die Variationen dienten die Gehalte des Basispolymers PES, des Nicht-Lösungsmittels TEG und des Additivs. Wie in den Experimenten gezeigt wurde, verbessert ein höherer TEG-Gehalt die Wasseraufnahme aus der Gasphase während des VIPS-Prozesses. Für die Anwendung in der industriellen Produktion ist ein hoher Gehalt an Nicht-Lösungsmittel leider nicht praktikabel, da ein zusätzlicher Aufwand zur Aufreinigung der Fällbäder betrieben werden müsste. Des Weiteren sollte ein höherer PES-Gehalt durch Erhöhung der Viskosität der Gießlösung zu einer verlangsamten Fällungskinetik führen, wodurch sich schließlich größere Poren bilden können. Zur bestmöglichen Einstellung der Benetzbarkeit und auch als Nicht-Löser solle ein möglichst hoher Additiv-Gehalt dienen. Das TEG konnte leider nicht vollständig ersetzt werden, da sonst die Wasseraufnahme während des VIPS-Prozesses zu gering wäre, wodurch die Deckschicht der Membran zu kleine Poren und eine zu geringe Porosität aufweisen würde.

Die REM-Aufnahmen zeigten, dass der MicroPES-Membran ähnliche Strukturen (s. Abb. 6-3) mit großen Poren und relativ geringer Porosität an der Oberfläche sowie leicht asymmetrischer Querschnitts-Struktur und vergleichbare Permeabilitäten erreicht werden konnten (vgl. Tab. 5-14).

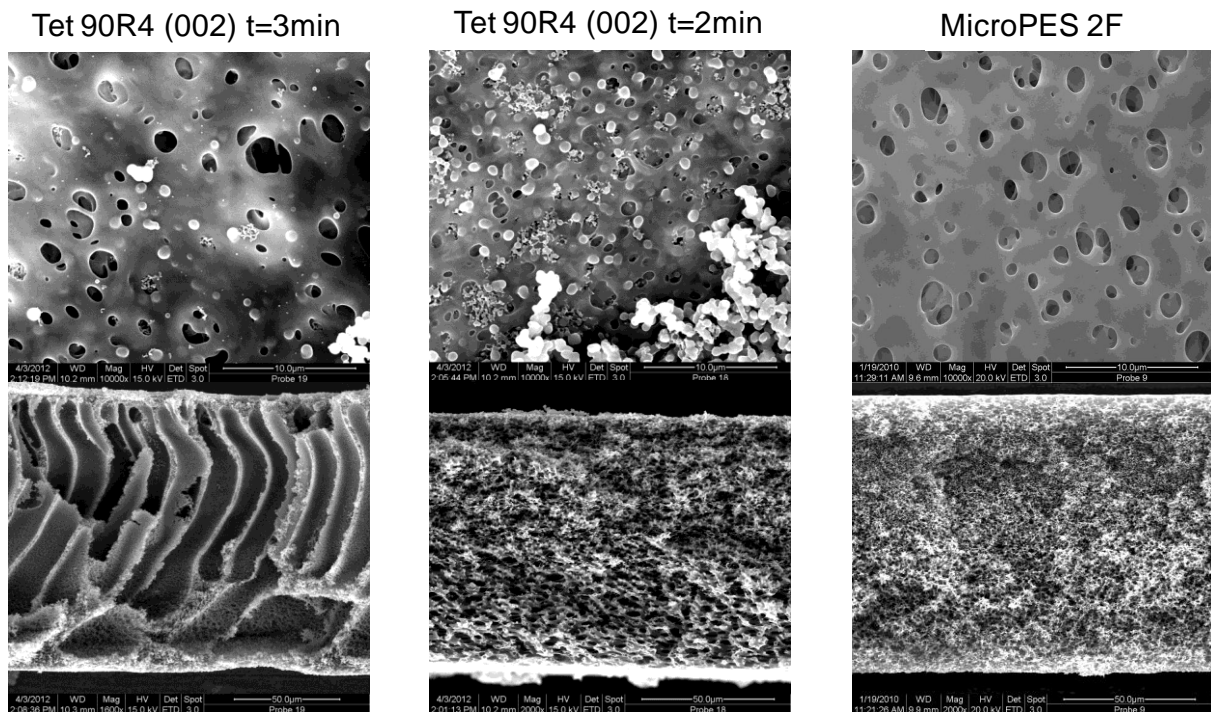


Abb. 6-3. REM-Aufnahmen von Membranen der „besten“ Rezeptur im Vergleich mit der MicroPES 2F.

Die hohen Standardabweichungen in den Reproduktionsversuchen weisen darauf hin, dass bereits kleine Abweichungen in den Herstellungsparametern wie Raumtemperatur oder

Luftfeuchtigkeit zu signifikanten Änderungen in der Membranstruktur und den Eigenschaften führen können. Da die Gießlösungen in diesen Versuchen mit 20 % Tet 90R4 sehr hohe Additiv-Gehalte aufweisen, sind sie thermodynamisch wenig stabil, d.h. bei einer leicht erhöhten Temperatur von 33 °C setzt schon die Phasenseparation ein. Für einen entsprechenden Versuch auf einer Pilotanlage werden die Gießlösungen bei Temperaturen von 40 – 60 °C vergossen, weshalb die Gießlösungen zumindest bis 40 °C thermodynamisch stabil bleiben müssen. Bei einem Additiv-Gehalt von 10 % Tet 90R4 ist die Gießlösung bis etwa 42 °C stabil (96 °C bei 5 % Tet 90R4). Um in einem höheren Temperaturbereich arbeiten zu können müsste man den Gehalt noch weiter senken. Im Vergleich zu Laborbedingungen können die Bedingungen bei einem Pilotversuch viel konstanter gehalten werden.

6.3.2 Umsetzbarkeit auf andere Systeme

Generell sollte die untersuchte Methode des Mischens des Basispolymers mit amphiphilen Triblockcopolymeren auch gut auf andere Polymer-Lösungs-Systeme umgesetzt werden können. Wichtig ist eine gute Kompatibilität des Basispolymers mit dem Lösungsmittel, welches im Fällmittel gut löslich sein sollte. Bleibt man z.B. bei PES als Basispolymer so wären entsprechend der Hansen-Löslichkeits-Parameter DMAC, Dimethylformamid (DMF) oder DMSO gute Lösungsmittel. Die Wahl des Lösungsmittels kann auch einen Einfluss auf die Hydrophilie bzw. Benetzbarkeit der resultierenden Membran haben, da die Additive bei der Mizellenbildung ein unterschiedliches Verhalten aufweisen können. Allgemein sind die Mizellenbildungs-Konzentrationen in organischen Lösungsmitteln meist viel höher als in Wasser [117]. Beim Einsatz anderer Lösungsmittel als NMP kann eventuell auf den Zusatz eines Nicht-Lösungsmittels verzichtet werden, wenn das Lösungsmittel entsprechend hygroskopisch ist, damit genug Wasser während des VIPS-Prozesses aufgenommen werden kann. Das Basispolymer sollte mit den PPG-Blöcken der Additive gut kompatibel sein, um eine möglichst gute Verankerung zu erreichen. Beispielsweise wurden bereits mit Plu F127 modifizierte Celluloseacetat-Membranen mit DMF als Lösungsmittel [61] oder mit Plu F108 modifizierte PVDF- und PSf-Membranen [110,118] mit NMP als Lösungsmittel hergestellt.

7 Schlussfolgerungen

Das Ziel dieser Dissertation lag in der Herstellung einer dauerhydrophilen MF-Flachmembran auf der Basis von PES unter Zusatz amphiphiler Triblockcopolymere im Labormaßstab. Es sollte eine Membran mit ähnlich guten Benetzungseigenschaften und hoher Hydrophilie entwickelt werden wie die kommerzielle MF-Membran MicroPES 2F der Membrana GmbH (Wuppertal), die als Referenzmembran diente. Die Belastungstests zeigten keine Einbußen der Membranleistung in Bezug auf die Dampfsterilisation. Die besten Modifikationen zeigten nach der Extraktion im Ethanol/Wasser-Gemisch noch eine akzeptable Benetzbarkeit. Insgesamt zeigt die MicroPES 2F aber immer noch bessere Benetzungseigenschaften und eine bessere Hydrophile als die in dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen.

In Bezug auf die Strukturbildung der Membranen führte ein niedriger PEG-Gehalt der Additive zu anisotropen Membranen, da die teilweise als Dispersionen vorliegenden Gießlösungen zu einer schnelleren Phasenseparation führten und dadurch zu kleineren Poren. Insgesamt verbesserten die Ethylenglykol haltigen Additive durch die erhöhte Viskosität der Gießlösungen das Porenwachstum. Dies führte zu einer verlangsamten Fällungskinetik aufgrund der langsameren Austauschprozesse bei der Phasenseparation, wodurch sich größere Poren und porösere Membranen bilden konnten. Zur Ausbildung von genügend porösen Strukturen war ein Mindestmaß an Expositionszeit in feuchter Luft notwendig. Bei der Variation des bei der Membranherstellung zugesetzten Additivs zeigte sich, dass Molekülstruktur und Blockfolge einen Einfluss auf die Wasseraufnahmefähigkeit der Gießlösung bis zum Erreichen der Phasenseparation haben. Die modifizierten Systeme zeigten eine höhere Wasseraufnahme als das unmodifizierte, wobei beim Einsatz von Tetronic eine höhere Wasseraufnahme zu verzeichnen war. Beim Vergleich der Blockfolgen führte die reverse Blockfolge zu einer erhöhten Wasseraufnahme. Somit ist von einer besseren lösungsvermittelnden Wirkung bei den Tetronics und den reversen Additiven auszugehen.

Die Tetronics, insbesondere Tet 904 und Tet 90R4, stellten sich gegenüber den Pluronic insgesamt als die effektiveren Additive heraus, nicht zuletzt aufgrund der besseren Stabilität in der Polymermatrix der Membran. Es zeigte sich, dass die Pluronic eine Umorientierung an der Lösungs/Luft-Grenzfläche mit längeren Expositionszeiten vollziehen, wodurch sich die Hydrophilie der erhaltenen Membranen signifikant verschlechterte. Bei den Tetronics wird diese Umorientierung aufgrund ihrer sternförmigen Molekülstruktur verhindert.

Für die Einstellung der bestmöglichen Hydrophilie ist nicht nur die Wahl des richtigen Additivs ausschlaggebend, sondern auch die Herstellungsparameter wie Additiv-Gehalt, Expositionszeit und Luftfeuchtigkeit. Allgemein führen ein höherer Additiv-Gehalt (5 % oder mehr) und eine niedrigere Luftfeuchtigkeit zu einer besseren Benetzung.

Mit dem effektivsten Additiv Tet 90R4 sollte schließlich eine der MicroPES 2F-analoge Rezeptur entwickelt und dabei möglichst auf den Nicht-Löser TEG verzichtet werden. Membranen mit Rezepturen ohne TEG waren aufgrund der schlechteren Wasseraufnahme beim VIPS-Prozess schwierig zu erreichen, aber es war eine signifikante Reduzierung möglich (<10 % TEG). Aufgrund des hohen Additiv-Gehalts waren die Rezepturen thermodynamisch instabil und führten bei leicht erhöhter Temperatur bereits zur Phasentrennung. Unter Laborbedingungen waren Membranen mit NMP als einzigem Lösungsmittel nicht reproduzierbar herstellbar.

Die Bewertung und Quantifizierung der Hydrophilie und Benetzbarkeit von MF-Membranen ist immer noch schwierig, da die Methoden der Kontaktwinkelmessung und der Bestimmung der Benetzungszeiten immer noch das Mittel der Wahl sind, aber allenfalls nur die Membranoberfläche charakterisieren können. Erweiterte Methoden wie die Bestimmung des internen Kontaktwinkels sind eher als qualitativ zu bewerten, da hier auch eindeutig hydrophobe Membranen als mäßig hydrophil eingestuft werden können. Um hier zu eindeutigen und quantitativen Aussagen zu kommen, müsste die Auswertungsmethode noch weiter verbessert werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] S. Judd, B. Jefferson, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2003.
- [2] E. Drioli, L. Giorno, *Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [3] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*, Wiley-VCH, Weinheim, 1992.
- [4] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer* 47 (2006) 2217-2262.
- [5] H. Lonsdale, The growth of membrane technology, *J. Membr. Sci.* 10 (1982) 81-181.
- [6] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
- [7] D. Rana, T. Matsuura, R.M. Narbaitz, Synthesis of a new type of surface modifying macromolecules (nSMM) and characterization and testing of nSMM blended membranes for membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 277 (2006) 177-185.
- [8] G. Nathaniel, B. Baroña, B.J. Cha, B. Jung, Negatively charged poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes by sulfonation, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 46-54.
- [9] A. Asatekin, A. Menniti, S. Kang, M. Elimelech, E. Morgenroth, A.M. Mayes, Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 81-89.
- [10] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, Porous ceramic membranes for catalytic reactors — overview and new ideas, *J. Membr. Sci.* 181 (2001) 3-20.
- [11] C.F. Frith, jr.: „Membrane Filters in Industry“ in: B.J. Dutka (ed.): *Membrane Filtration*, Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
- [12] G. Daufin, J.-P. Escudier, H. Carrère, S. Bérot, L. Fillaudeau, M. Decloux, Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in the Food and Dairy Industry, *Food Bioprod. Process.* 79 (2001) 89-102.

- [13] M. Ulbricht, W. Ansorge, I. Danielzik, M. König, O. Schuster, Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 335-342.
- [14] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, *J. Membr. Sci.* 120 (1996) 149-159.
- [15] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [16] G. Belfort, R.H. Davis, A.L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 1-58.
- [17] Y.Q. Wang, T. Wang, Y.L. Su, F.B. Peng, H. Wu, Z.Y. Jiang, Remarkable Reduction of Irreversible Fouling and Improvement of the Permeation Properties of Poly(ethersulfone) Ultrafiltration Membranes by Blending with Pluronic F127, *Langmuir* 21 (2005) 11856-11862.
- [18] Y. Wang, Y. Su, Q. Sun, X. Ma, Q. Sun, Z. Jiang, Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance, *J. Membr. Sci.* 283 (2006) 440-447.
- [19] E. Berndt, S. Behnke, A. Dannehl, A. Gajda, J. Wingender, M. Ulbricht, Functional coatings for anti-biofouling applications by surface segregation of block copolymer additives, *Polymer* 51 (2010) 5910-5920.
- [20] H. Susanto, M. Ulbricht, „Polymeric membranes of molecular separations“ in „Membrane operations. Innovative Separations and Transformations“ (Eds.: E.Drioli, L. Giorno), Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [21] C.M. Zimmerman, A. Singh, W.J. Koros, Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *J. Membr. Sci.* 137 (1997) 145-154.
- [22] H. Susanto, N. Stahra, M. Ulbricht, High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property, *J. Membr. Sci.* 342 (2009) 153-164.

- [23] V.P. Khare, A.R. Greenberg, W.B. Krantz, Vapor-induced phase separation – effect of the humid air exposure step on membrane morphology. Part I. Insight from mathematical modelling, *J. Membr. Sci.* 258 (2005) 140-156.
- [24] I.M. Wienk, R.M. Boom, M.A.M. Beerlage, A.M.W. Bulte, C.A. Smolders, H. Strathmann, Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers, *J. Membr. Sci.* 113 (1996) 361-371.
- [25] R.M. Boom, I.M. Wienk, T. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *J. Membr. Sci.* 73 (1992) 277-292.
- [26] I.M. Wienk, F.H.A. Olde Scholtenhuis, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend, *J. Membr. Sci.* 106 (1995) 233-243.
- [27] E.J. Moon, J.W. Kim, C.K. Kim, Fabrication of membranes for the liquid separation: Part 2: Microfiltration membranes prepared from immiscible blends containing polysulfone and poly(1-vinylpyrrolidone-co-acrylonitrile) copolymers, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 244-251.
- [28] P. Van de Witte, P.J. Dijkstra, J.W.A. van den Berg, J. Feijen, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 1-31.
- [29] T.H. Young, L.P. Cheng, D.J. Lin, L. Fane, W.Y. Chuang, Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents, *Polymer* 40 (1999) 5315-5323.
- [30] C. Stropnik, V. Kaiser, Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes, *Desalination* 145 (2002) 1-10.
- [31] C.L. Li, D.M. Wang, A. Deratani, D. Quémener, D. Bouyer, J.Y. Lai, Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation, *J. Membr. Sci.* 361 (2010) 154-166.

- [32] G.R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E.M.V. Hoek, Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3798-3817.
- [33] J.G. Wijmans, J. Kant, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer* 26 (1985) 1539-1545.
- [34] H.D. Saier, H. Strathmann, Asymmetrisch strukturierte Membranen - Herstellung und Bedeutung, *Angew. Chem.* 87 (1975) 476-483.
- [35] H. Strathmann, P. Scheible, Zum Bildungsmechanismus von asymmetrischen Zelluloseazetatmembranen, *Kolloid Z. Z. Polym.* 246 (1971) 669-678.
- [36] J.Y. Lai, F.C. Lin, C.C. Wang, D.M. Wang, Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes, *J. Membr. Sci.* 118 (1996) 49-61.
- [37] S.A. McKelvey, W.J. Koros, Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes, *J. Membr. Sci.* 112 (1996) 29-39.
- [38] A.J. Reuvers, C.A. Smolders, Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water, *J. Membr. Sci.* 34 (1987) 67-86.
- [39] L.P. Chenc, A.H. Dwan, C.C. Cryte, Membrane Formation by Isothermal Precipitation in Polyamide-Formic Acid-Water Systems II. Precipitation Dynamics, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 33 (1995) 223-235.
- [40] M.L. Druin, J.T. Loft, S.G. Plovan, Novel open-celled microporos film, U.S. Patent 3,801,404 (1974).
- [41] R.W. Gore, Process for producing porous products, U.S. Patent 3,953,566 (1976).
- [42] R.W. Gore, Very highly stretched polytetrafluoroethylene and process therefor, U.S. Patent 3,962,153 (1976).
- [43] R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, 2nd ed., John Wiley&Sons, Ltd., Chichester, 2004.

- [44] P.B. Price, R.M. Walker, Molecular sieves and methods for producing same, U.S. Patent 3,303,085 (1967).
- [45] R.L. Fleischer, H.W. Alter, S.C. Furman, P.B. Price, R.M. Walker, Particle Track Etching, *Science* 178 (1972) 255-263.
- [46] A. Friebe, M. Ulbricht, Cylindrical Pores Responding to Two Different Stimuli via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Synthesis of Grafted Diblock Copolymers, *Macromolecules* 42 (2009) 1838-1848.
- [47] H. Strathmann, *Introduction to Membrane Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [48] E. Drioli, L. Giorno, *Comprehensive membrane science and engineering*. Vol. 1 Basic aspects of membrane science and engineering, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [49] H.D.W. Roesink, *Microfiltration. Membrane Development and Module Design*, Dissertation, Universität Twente, Enschede, 1989.
- [50] R.M. Boom, H.W. Reinders, H.H.W. Rolevink, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-Forming System with Two Polymers. 2. Experiments, *Macromolecules* 27 (1994) 2041-2044.
- [51] I.M. Wienk, R.M. Boom, M.A.M. Beerlage, A.M.W. Bulte, C.A. Smolders, H. Strathmann, Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers, *J. Membr. Sci.* 113 (1996) 361-371.
- [52] Q. Yang, T.S. Chung, M. Weber, Microscopic behavior of polyvinylpyrrolidone hydrophilizing agents on phase inversion polyethersulfone hollow fiber membranes for hemofiltration, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 322-331.
- [53] M. Kraus, M. Heisler, I. Katsnelson, D. Velasquez, *Filtration membranes and method of making the same*, US Patent 4,900,449 (1990).
- [54] Y. Liu, G.H. Koops, H. Strathmann, Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution, *J. Membr. Sci.* 223 (2003) 187-199.

- [55] I. Wang, R.A. Morris, R.F. Zepf, Highly asymmetric, hydrophilic, microfiltration membranes having large pore diameters, US Patent 6,939,468 (2005).
- [56] A.V. Hedge, D.K. Swanson, Porous membranes, US Patent 6,395,325 (2002).
- [57] S. Sun, Y. Yue, X. Huang, D. Meng, Protein adsorption on blood-contact membranes, *J. Membr. Sci.*, 222 (2003) 3-18.
- [58] T. Kobayashi, K. Tanaka, Selectively transmissive polysulfonic hollow fiber membrane, US Patent 5,436,068 (1995).
- [59] J.F. Hester, A.M. Mayes, Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation, *J. Membr. Sci.* 202 (2002) 119-135.
- [60] Y. Wang, Y. Su, Q. Sun, X. Ma, Z. Jiang, Improved permeation performance of Pluronic F127 – polyethersulfone blend ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 282 (2006) 44-51.
- [61] C. Lv, Y. Su, Y. Wang, X. Ma, Q. Sun, Z. Jiang, Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 68-74.
- [62] W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, Z. Jiang, Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 405-412.
- [63] H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 125-135.
- [64] N.A. Rahman, T. Maruyama, H. Matsuyama, Performance of polyethersulfone /tetronic 1307 hollow fiber membrane for drinking water production, *J. Appl. Sci. Environ. Sanit. Sby.* 3 (2008) 1-7.
- [65] N.A. Rahman, T. Sotani, H. Matsuyama, Effect of the Addition of the Surfactant Tetronic 1307 on Poly(ether sulfone) Porous Hollow-Fiber Membrane Formation, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 3411-3418.

- [66] N. Arahman, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Effect of hypochlorite treatment on performance of hollow fiber membrane prepared from polyethersulfone/N-methyl-2-pyrrolidone/tetronic 1307 solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 687-694.
- [67] N. Arahman, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Fouling reduction of a poly(ether sulfone) hollow-fiber membrane with a hydrophilic surfactant prepared via non-solvent-induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 1653-1658.
- [68] A. Higuchi, K. Sugiyama, B.O. Yoon, M. Sakurai, M. Hara, M. Sumita, S. Sugawara, T. Shirai, Serum protein adsorption and platelet adhesion on pluronicTM-adsorbed polysulfone membranes, *Biomaterials* 24 (2003) 3235-3245.
- [69] M.L. Luo, J.Q. Zhao, W. Tang, C.S. Pu, Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 76-84.
- [70] J.H. Li, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, J.H. Wang, C.H. Du, Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 659-666.
- [71] T. Heinze, T. Liebert, Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1689-1762.
- [72] E. Klein, Affinity membranes: a 10-year review, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 1-27.
- [73] I.C. Kim, J.G. Choi, T.M. Tak, Sulfonated Polyethersulfone by Heterogeneous Method and Its Membrane Performances, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2046-2055.
- [74] F.G. Wilhelm, I.G.M. Pünt, N.F.A. van der Vegt, H. Strathmann, M. Wessling, Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ether sulfone), *J. Membr. Sci.* 199 (2002) 167-176.
- [75] L. Breitbach, E. Hincke, E. Staude, Heterogeneous functionalizing of polysulfone membranes, *Angew. Makromol. Chem.* 184 (1991) 183-196.
- [76] M.D. Cuiver, P. Black, C.M. Tam, Y. Deslandes, Functionalized Polysulfone Membranes by Heterogeneous Lithiation, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 1597-1606.

- [77] A. Noshay, L.M. Robeson, Sulfonated Polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1885-1903.
- [78] A. Papra, H.G. Hicke, D. Paul, Synthesis of Peptides onto the Surface of Poly(Ethylene terephthalate) Particle Track Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 1669-1674.
- [79] P.W. Kramer, Y.S. Yeh, H. Yasuda, Low temperature plasma for the preparation of separation membranes, *J. Membr. Sci.* 46 (1989) 1-28.
- [80] M. Ulbricht, G. Belfort, Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. I. Treatment of polyacrylonitrile, *J. Appl. Polym. Sci.* 56 (1995) 325-343.
- [81] M. Bryjak, I. Gancarz, G. Pozniak, W. Tylus, Modification of polysulfone membranes 4. Ammonia plasma treatment, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 717-726.
- [82] L.R. Castilho, W.D. Deckwer, F.B. Anspach, Influence of matrix activation and polymer coating on the purification of human IgG with protein A affinity membranes, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 269-277.
- [83] Q. Zhang, C. Wang, Y. Babukutty, T. Ohyama, M.Kogoma, M. Kodama, Biocompatibility evaluation of ePTFE membrane modified with PEG in atmospheric pressure glow discharge, *J. Biomed. Mater. Res.* 60 (2002) 502-509.
- [84] Z.M. Liu, Z.K. Xu, L.S. Wan, J. Wu, M. Ulbricht, Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by the immobilization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone): a facile plasma approach, *J. Membr. Sci.* 249 (2005) 21-31.
- [85] K. Kato, E. Uchida, E.T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada, Polymer surface with graft chains, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 209-259.
- [86] M. Taniguchi, J. Pieracci, W.A. Samsonoff, G. Belfort, UV-Assisted Graft Polymerization of Synthetic Membranes: Mechanistic Studies, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3805-3812.
- [87] M. Taniguchi, G. Belfort, Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type, *J. Membr. Sci.* 231 (2004) 147-157.

- [88] M. Ulbricht, „Oberflächenmodifikationen“ in „Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen“ (Hrsg.: K. Ohlrogge, K. Ebert), Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [89] M.J. Steuck, N. Reading, Porous membrane having hydrophilic surface and process, U.S. Patent 4,618,533 (1986).
- [90] P.J. Degen, Fluid treatment system having low affinity for proteinaceous materials, U.S. Patent 4,959,150 (1990).
- [91] H. Hu, Z. Cai, Hydrophilic microporous polyolefin membrane, U.S. Patent 5,209,849 (1993).
- [92] X. Ma, Y. Su, Q. Sun, Y. Wang, Z. Jiang, Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol), J. Membr. Sci. 300 (2007) 71-78.
- [93] H.J. Müller, T. Renner, A. Kuchar, Verfahren zur Herstellung einer hydrophilen Membran, Europäische Patentschrift 0 571 871 B1 (1996).
- [94] H.G. Elias, Makromoleküle. Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [95] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen, 7. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [96] S.M. Moghimi, A.C. Hunter, Poloxamers and poloxamines in nanoparticle engineering and experimental medicine, Trends Biotechnol. 18 (2000) 412-420.
- [97] M.J. Newman, M. Balusubramanian, C.W. Todd, Development of adjuvant-active nonionic block copolymers, Adv. Drug Delivery Rev. 32 (1998) 199-223.
- [98] H.G. Elias, Makromoleküle. Band 1: Chemische Struktur und Synthesen, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [99] S. Flegler, J. Heckman, K. Klomparens, Elektronenmikroskopie, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.

- [100] A. Jena, K. Gupta, Pore Volume of Nanofiber Nonwovens, *International Wovens Journal* (2005) 26-30.
- [101] W.Kosar, J. Biscarat, A New Method for Determining Hydrophilicity of PVDF Membranes (Poster ICOM 2008) Arkema Inc., King of Prussia, Pennsylvania, USA.
- [102] N. Stahra, Membranen durch Phasenseparation von Polymerlösungen: Kontrolle von Porenstruktur und Hydrophilie durch Prozessbedingungen und Additive, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [103] Nivaggioli, B. Tsao, P. Alexandridis, T.A. Hatton, Microviscosity in Pluronic and Tetronic Poly(ethylene oxide) -Poly(propylene oxide) Block Copolymer Micelles, *Langmuir* 11 (1995) 119-126.
- [104] P. Menut, Y.S. Su, W. Chinpa, C. Pochat-Bohatier, A. Deratani, D.M. Wang, P. Huguet, C.Y. Kuo, J.Y. Lai, C. Dupuy, A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)—Evidence and mechanism of formation, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 278-288.
- [105] Z. Zhou, B. Chu, Phase Behavior and Association Properties of Poly(oxypropylene)-Poly (oxyethylene)-Poly (oxypropylene) Triblock Copolymer in Aqueous Solution, *Macromolecules* 27 (1994) 2025-2033.
- [106] T. Patel, P. Bahadur, J. Mata, The clouding behaviour of PEO-PPO based triblock copolymers in aqueous ionic surfactant solutions: A new approach for cloud point measurements, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 346-350.
- [107] C.H. Loh, R. Wang, S. Shi, A. Fane, Fabrication of high polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives, *J. Membr. Sci.* 380 (2011) 114-123.
- [108] H. Guo, M. Ulbricht, The effects of (macro)molecular structure on hydrophilic surface modification of polypropylene membranes via entrapment, *J. Colloid Interface Sci.* 350 (2010) 99-109.
- [109] H. Sun, S. Liu, B. Ge, L. Xing, H. Chen, Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase, *J. Membr. Sci.* 295 (2007) 2-10.

- [110] A. Venault, Y. Chang, D.M. Wang, J.Y. Lai, Surface anti-biofouling control of PEGylated poly(vinylidene fluoride) membranes via vapor-induced phase separation processing, *J. Membr. Sci.* 423–424 (2012) 53-64.
- [111] Y. Yip, A.J. McHugh, Modeling and simulation of nonsolvent vapor-induced phase separation, *J. Membr. Sci.* 271 (2006) 163-176.
- [112] H.C. Park, Y.P. Kim, H.Y. Kim, Y.S. Kang, Membrane formation by water vapor induced phase inversion, *J. Membr. Sci.* 156 (1999) 169-178.
- [113] P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton, Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules* 27 (1994) 2414-2425.
- [114] M. Fernandez-Tarrio, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, Calorimetric approach to Tetronic/water interactions, *Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 171-178.
- [115] B. Li, W. Zhao, Y. Su, Z. Jiang, X. Dong, W. Liu, Enhanced desulfurization performance and swelling resistance of asymmetric hydrophilic pervaporation membrane prepared through surface segregation technique, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 556-563.
- [116] D.E. Suk, T. Matsuura, H.B. Park, Y.M. Lee, Synthesis of a new type of surface modifying macromolecules (nSMM) and characterization and testing of nSMM blended membranes for membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 277 (2006) 177-185.
- [117] C. Zhang, J. Zhang, W. Li, X. Feng, M. Hou, B. Han, Formation of micelles of Pluronic block copolymers in PEG 200, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 157-161.
- [118] A. Venault, Y. Chang, D.M. Wang, D. Bouyer, A. Higuchi, J.Y. Lai, PEGylation of anti-biofouling polysulfone membranes via liquid- and vapor-induced phase separation processing, *J. Membr. Sci.* 403– 404 (2012) 47-57.

9 Anhang

9.1 Symbole

A	Membranfläche
bar	Bar
$\dot{\gamma}$	Scherrate
D	Porengröße
dyn	Dyn
η	dynamische Viskosität
θ	Kontaktwinkel
h	Stunde
J_p	Permeabilität
L	Liter
m	Meter
M	Molmasse
MFPD	Mittelfluss-Porendurchmesser
min	Minute
v	Fließgeschwindigkeit
p	Druck
Pa	Pascal
Σ	Oberflächenspannung
s	Sekunde
τ	Scherspannung
t	Zeit

T	Temperatur
V	Volumen Permeat
y	Abstand

9.2 Abkürzungen

CA	Kontaktwinkel
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ED	Elektrodialyse
EIPS	Verdampfungs induzierte Phasenseparation
ESEM	environmental scanning electron microscope
GP	Gaspermeation
HLB	hydrophilic-lipophilic-balance
H ₂ O	Wasser
ICA	„interner“ Kontaktwinkel
IPA	Isopropanol
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
NIPS	nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation
NMP	N-Methylpyrrolidon
PA	Polyamid
PE	Polyethylen

PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyethersulfon
PET	Polyethylenterephthalat
Plu	Pluronic
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglykol
PSf	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Pervaporation
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RO	Umkehrosmose
SPES	sulfoniertes Polyethersulfon
TEG	Triethylenglykol
Tet	Tetronic
TFC	Dünnschicht-Komposit
TIPS	thermisch induzierte Phasentrennung
UF	Ultrafiltration
VE	vollentsalzt
VIPS	Dampf induzierte Phasentrennung
VP	Dampfpermeation

9.3 Geräteliste

Amicon-Zelle, Modell 8010 (Millipore Corp)

Dampfautoklav (Varioklav 25T, H+P Labortechnik AG)

Dampfluftbefeuchter DC 3000, Typ 222 (Nordmann Engineering, Muttenz / Schweiz)

K 550 sputter coater (Emitech, UK)

Kontaktwinkelmessgerät OCA 15 plus (Dataphysics)

Magnetrührer IKAMAG (IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen)

NMR-Spektrometer (Bruker DMX 300 MHz NMR)

Permporometer (Porous Materials, Inc., PMI)

Rasterelektronenmikroskop Quanta 400 FEG (FEI) environmental scanning electron microscope (ESEM)

Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar)

Trockenschrank (Memmert GmbH & Co. KG, Schwabach)

9.4 Chemikalienliste

Aceton, techn.

Ethanol, > 99,5%	VWR International
------------------	-------------------

Ethanol, techn.

Glycerin, > 99,5%	VWR International
-------------------	-------------------

Isopropanol, techn.

Isopropanol, > 99,5%	VWR International
----------------------	-------------------

MilliQ-Wasser, Leitfähigkeit 0,058 μ s	Millipore Inc.
--------------------------------------------	----------------

N-Methylpyrrolidon, > 99,5%	Merck
-----------------------------	-------

Pluronic L61, L64, L81, L92, L101, P103, P123	BASF
-----------------------------------------------	------

Pluronic („reverse“) 17R4, 25R2, 31R1	BASF
Polyethersulfon Ultrason F6020P	BASF
Polyvinylpyrrolidon Luvitec K30	BASF
Stickstoff, ultrapur	Messer Griesheim
Tetronics 901, 904	BASF
Tetronic („reverse“) 150R1	BASF
Triethylenglycol, 99%	Acros Organics
VE-Wasser	

9.5 Publikationen

H. Susanto, N. Stahra, M. Ulbricht, High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property, Journal of Membrane Science 342 (2009) 153–164.

9.6 Posterbeiträge

N. Stahra, M. Ulbricht, Microfiltration membranes with improved wetting via phase separation, ICOM 2011, Amsterdam, Netherlands, 23 - 29.07.2011.

N. Stahra, M. Ulbricht, Microfiltration membranes with improved wetting properties, 13. Aachener Membran Kolloquium, Aachen, Germany, 27. - 28.10.2010.

N. Stahra, M. Ulbricht, Microfiltration membranes with controlled porosity and improved wetting properties via phase separation of polymer blends, Informationstag Membrantechnik (DECHEMA 2010), Frankfurt, Germany, 23.03.2010.

N. Stahra, H. Susanto, M. Ulbricht, Microfiltration membranes via phase separations of polymer solutions: control of pore structure and hydrophilicity, Euromembrane 2009, Montpellier, Frankreich, 6. - 10.09.2009.

9.7 Lebenslauf

„Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten“.